

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO PONCEAU 4R E TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

CURITIBA
2012

CRISTINA BENINCÁ

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO PONCEAU 4R E TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – PPGEAL - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a Luciana Igarashi Mafra

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares

CURITIBA

2012

Benincá, Cristina

Degradação do corante alimentício Ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados / Cristina Benincá. – Curitiba, 2012.

141 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Luciana Igarashi Mafra

Coorientadora: Célia Regina Granhen Tavares


1. Águas residuais -- Purificação -- Oxidação. I. Mafra, Luciana Igarashi. II. Tavares, Célia Regina Granhen. III. Título.

CDD 22 628.362

CRISTINA BENINCÁ

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO PONCEAU 4R E
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE
ALIMENTOS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão
formada pelos professores:


Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCIO BARRETO RODRIGUES
Departamento de Química, UTFPR - Pato Branco


Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI
Setor de Ciências Exatas, UFPR


Prof. Dr. PAPA MATAR NDIAYE
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Setor de Ciências Exatas, UFPR

Curitiba, 11 de maio de 2012.

AGRADECIMENTOS

Aos Programas de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos e em Engenharia Química.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação Araucária e CNPq pelo auxílio financeiro.

Às Professoras Luciana Igarashi-Mafra e Célia Regina G. Tavares pela orientação.

Ao Professor Patrício Peralta-Zamora e Professora Noemi Nagata pelo auxílio incondicional na realização desta tese.

À Evonik, Peróxidos do Brasil e Saporiti por disponibilizar dióxido de titânio, peróxido de hidrogênio e o corante.

A todos os amigos, colegas e professores que de alguma forma fizeram sua contribuição para a realização deste trabalho, expresso minha sincera gratidão.

LISTA DE SIGLAS

COT	Carbono Orgânico Total
TOC	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
COD	Demanda Química de Oxigênio
CT	Carbono Total
CIT	Carbono Inorgânico Total
UV	Ultravioleta
POA	Processos Oxidativos Avançados
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CI	Colour Index
EFSA	European Food Safety Authority
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SEMA	Secretaria do Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias
ABICAB	Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados
ISO	International Organization of Standardization
APHA	American Public Health Association
CEPPA	Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos
EVA	Etil vinil acetato

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – ESTRUTURA DO CORANTE PONCEAU 4R REPRESENTADO PELAS FORMAS TAUTOMÉRICAS AZO E HIDRAZO	11
FIGURA 2.2 – CONCENTRAÇÃO DO Fe^{3+} EM SOLUÇÃO RELATIVA A MUDANÇA DE pH, A 25 °C	25
FIGURA 2.3 – REPRESENTAÇÃO DA ADIÇÃO DO RADICAL HIDROLIXA A ANÉIS AROMÁTICOS OU HETEROCÍCLICOS	25
FIGURA 2.4 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO DA REGIÃO ULTRAVIOLETA..	26
FIGURA 2.5 – ILUSTRAÇÃO DA FOTOEXCITAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR. ADAPTADO DE HOFFMANN ET AL (1995)	34
FIGURA 4.1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA LÂMPADA UV (1), REATOR EM ESPIRAL DE VIDRO, (2), CÂMARA DE INOX (3), BOMBA PERISTÁLTICA (4), VASO DE MISTURA E BARRA MAGNÉTICA (5) E AGITADOR MAGNÉTICO (6). .	45
FIGURA 4.2 – ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL PARA TRATAMENTO COM O REATIVO DE FENTON.....	47
FIGURA 4.3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO FOTOREATOR: LÂMPADA UV 125 W (1), BULBO PROTETOR (2), REATOR ENCAMISADO E BARRA MAGNÉTICA (3) E AGITADOR MAGNÉTICO (4).....	48
FIGURA 4.4 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO: REATOR EM ACRÍLICO (1), GERADOR DE OZÔNIO (2), CONCENTRADOR DE OXIGÊNIO MOLECULAR (3), COLETORES DE AMOSTRA (4) E DISPERORES DE GÁS (5).	50
FIGURA 5.1 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO MOLECULAR UV-VIS DO CORANTE PONCEAU 4R, NA CONCENTRAÇÃO DE 60 mg L ⁻¹ EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	52
FIGURA 5.2 – CURVA ANALÍTICA DA SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R.....	53

FIGURA 5.3 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTO CENTRAL PARA A DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 E DE FERRO	55
FIGURA 5.4 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO UV-VIS DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO, RADIAÇÃO 15 W.....	57
FIGURA 5.5 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO, RADIAÇÃO 15 W.....	57
FIGURA 5.6 – REPRESENTAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO FOTO-FENTON, RADIAÇÃO 15 W.	59
FIGURA 5.7 – RESIDUAL DE H_2O_2 ($C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL) E RADIAÇÃO DE 15 W.....	60
FIGURA 5.8 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL) E RADIAÇÃO DE 15 W.....	61
FIGURA 5.9 – VARREDURA ESPECTRAL DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_0, 60 \text{ e } 120\text{min} = 500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.....	63
FIGURA 5.10 – REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_0, 60 \text{ e } 120\text{min} = 500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.....	64
FIGURA 5.11 – RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5, COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_0, 60 \text{ e } 120\text{min} = 500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.....	66

FIGURA 5.12 – COMPORTAMENTO DO FERRO DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO 1:5 (500 mL), COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_0, 60 \text{ e } 120\text{min}=500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.....	67
FIGURA 5.13 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO UV-VIS DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0= 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.....	69
FIGURA 5.14 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0= 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.....	70
FIGURA 5.15 – RESIDUAL DE H_2O_2 ($C_0=150 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL), TRATAMENTO FENTON.....	71
FIGURA 5.16 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL), TRATAMENTO FENTON.....	72
FIGURA 5.17 – REPRESENTAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0= 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO FENTON.....	72
FIGURA 5.18 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=150 \text{ mg L}^{-1}$).....	75
FIGURA 5.19 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$).....	76
FIGURA 5.20 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$).....	76
FIGURA 5.21 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$).....	77
FIGURA 5.22 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM DUPLA DE PERÓXIDO ($500_{t=0} + 500_{t=60 \text{ min}} \text{ mg L}^{-1}$).	77

FIGURA 5.23 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM DUPLA DE PERÓXIDO ($625_{t=0} + 625_{t=60 \text{ min}} \text{ mg L}^{-1}$).	78
FIGURA 5.24 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE DILUÍDO COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$).	79
FIGURA 5.25 – RESIDUAL DE H_2O_2 DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO 1:5 (500 mL), COM A CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (mg L^{-1}) $C_0=15$ (ENSAIO 1 E 2), $C_0=50$ (ENSAIO 3), ADIÇÃO DE H_2O_2 (mg L^{-1}) $C_0=150$ (ENSAIO 1), $C_0=300$ (ENSAIO 2), $C_0=500$ (ENSAIO 3).....	80
FIGURA 5.26 – RESIDUAL DE H_2O_2 DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO 1:5 (500 mL), COM A CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (mg L^{-1}) $C_0=50$ (ENSAIO 4, 5 E 6) ADIÇÃO DE H_2O_2 (mg L^{-1}) $C_0=1000$ (ENSAIO 4), $C_0 \text{ e } 60 \text{ min}=500$ (ENSAIO 5), $C_0 \text{ e } 60 \text{ min}=625$ (ENSAIO 6).	81
FIGURA 5.27 – REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (mg L^{-1}) $C_0=15$ (ENSAIO 1 E 2), $C_0=50$ (ENSAIO 3), ADIÇÃO DE H_2O_2 (mg L^{-1}) $C_0=150$ (ENSAIO 1), $C_0=300$ (ENSAIO 2), $C_0=500$ (ENSAIO 3).....	82
FIGURA 5.28 – REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (mg L^{-1}) $C_0=55$ (ENSAIO 4, 5 E 6) ADIÇÃO DE H_2O_2 (mg L^{-1}) $C_0=1000$ (ENSAIO 4), $C_0 \text{ e } 60 \text{ min}=500$ (ENSAIO 5), $C_0 \text{ e } 60 \text{ min}=625$ (ENSAIO 6).....	83
FIGURA 5.29 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTO CENTRAL UTILIZADO PARA INVESTIGAR O EFEITO DAS VARIÁVEIS pH E MASSA DE TiO_2 NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R: 30 MIN REAÇÃO, 200 mL E 60 mg L^{-1} DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSA.	85
FIGURA 5.30 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R ($C_0= 60 \text{ mg L}^{-1}$), pH 4,0, 50 mg DE TiO_2 , 120 MIN REAÇÃO, IRRADIAÇÃO DE 125 W.....	87

FIGURA 5.31 – REDUÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (200 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO.....	88
FIGURA 5.32 – VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA EM ENSAIOS DE FOTÓLISE DIRETA	88
FIGURA 5.33 – ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE PARA O EFLUENTE DILUÍDO 1:5, EM REATOR DE 200 mL, LÂMPADA DE 125 W E pH 4,0.....	90
FIGURA 5.34 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (5000 mL), VAZÃO DE $4,17 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$	92
FIGURA 5.35 – COT RESIDUAL DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA FENTON E FOTO-FENTON (500 mL) NAS CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}) E LÂMPADA UV 15 W PARA FOTO-FENTON, pH 3, OZONIZAÇÃO, 5000 mL, pH 5,85.	92
FIGURA 5.36 –DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (5000 mL) DURANTE O TRATAMENTO COM OZONIZAÇÃO, UTILIZANDO DOIS NÍVEIS DE pH (4,7 E 11).	94
FIGURA 5.37 – REDUÇÃO DA COR APARENTE DO EFLUENTE BRUTO (5000 mL) DURANTE O TRATAMENTO COM OZONIZAÇÃO, UTILIZANDO DOIS NÍVEIS DE pH (4,7 E 11).	95
FIGURA 5.38 – EXPERIMENTOS DE FOTÓLISE PARA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO UVC 11 W, UVA E UVC 150 W.....	96
FIGURA 5.39 – DESCOLORAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ PARA REAÇÃO FENTON E $C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$ PARA AS REAÇÕES FOTO-FENTON, UVA E UVA/ H_2O_2).	97
FIGURA 5.40 – DESCOLORAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$) PARA OZONIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE.	98

FIGURA 5.41 – REDUÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL OBTIDO NOS RESPECTIVOS PROCESSOS OXIDATIVOS NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R COM 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.99

FIGURA 5.42 – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO REMANESCENTE PARA OS RESPECTIVOS PROCESSOS DE TRATAMENTOS DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE BALAS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, VIDE TABELA 5.7.....101

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – CORANTES PERMITIDOS PARA UTILIZAÇÃO EM ALIMENTOS (C.I. – COLOUR INDEX)	6
TABELA 2.2 – PODER OXIDATIVO DE ALGUMAS ESPÉCIES OXIDANTES.....	21
TABELA 2.3 - COMPOSTOS OXIDADOS PELO RADICAL HIDROXILA	21
TABELA 4.2 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 DO SISTEMA FOTO-FENTON PARA O EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R, pH 3,0 DURANTE 5 MINUTOS DE TRATAMENTO	46
TABELA 4.3 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 EM SUSPENSÃO.....	49
TABELA 5.1 – PERCENTUAL DE DESCOLORAÇÃO DO PONCEAU 4R OBTIDO PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 , DURANTE 5 MINUTOS	54
TABELA 5.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE BRUTO.....	61
TABELA 5.3 – COMPARATIVO DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE REAL TRATADO POR PROCESSO FOTO-FENTON	65
TABELA 5.4 – MATRIZ DOS ENSAIOS PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE REAL TRATADO POR PROCESSO FENTON	74
TABELA 5.5 – COMPARATIVO DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE REAL TRATADO POR PROCESSO FENTON	83
TABELA 5.6 – PERCENTUAL DE DESCOLORAÇÃO DO PONCEAU 4R OBTIDO PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 APLICANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DURANTE 30 MINUTOS, RADIAÇÃO DE 125 W	85
TABELA 5.7 – EFICIÊNCIA RELATIVA NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA COM USO DE DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO.....	98

TABELA 5.8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NOS DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	100
--	-----

RESUMO

Nesta pesquisa os sistemas Fenton, foto-Fenton, fotocatálise heterogênea e ozonização foram avaliados quanto à habilidade de degradar um corante azo, em solução aquosa do Ponceau 4R (denominado efluente sintético) e um efluente de indústria de balas (denominado efluente bruto). Foram definidos níveis mínimos, máximos e intermediários de doses de peróxido de hidrogênio e ferro para o processo Fenton e foto-Fenton, e massa de dióxido de titânio e pH para o processo de fotocatálise por meio de um planejamento fatorial. A eficiência dos processos foi avaliada em termos de redução de cor e remoção de matéria orgânica, como Carbono Orgânico Total (COT), para o efluente sintético, e remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) para o efluente bruto. Os resultados indicaram que a degradação obtida pelos processos estudados atingiu altos níveis de remoção de cor e de COT para o efluente sintético. Utilizando as condições experimentais ótimas, a remoção de cor ocorreu na seguinte ordem: $O_3 > H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2/Fe^{2+}$, e de COT na seguinte ordem: $UV/H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > H_2O_2/Fe^{2+} > O_3$. Dentre os quatro tratamentos todos atingiram um percentual de descoloração superior à 98 %. Quanto à mineralização do corante os processos Fenton, fotocatálise e foto-Fenton atingiram eficiência superior à 97 %, enquanto que na ozonização esta atingiu 60 %. Visto que o efluente bruto não passou por pré-tratamento físico antes dos ensaios, os resultados obtidos pelos quatro tratamentos não foram satisfatórios quanto à redução de DQO. Utilizando as condições de trabalho ótimas (pH inicial 3, concentração de peróxido de hidrogênio 1500 mg L^{-1} adicionado em três etapas, dose inicial de ferro 50 mg L^{-1}), 46,26 % da DQO inicial foi removida pelo processo foto-Fenton. Para o tratamento Fenton a eficiência na remoção de DQO foi praticamente a mesma da obtida pelo tratamento foto-Fenton, 41,52 %, utilizando pH inicial 3, concentração de peróxido de hidrogênio 1000 mg L^{-1} adicionado em duas etapas, dose inicial de ferro 50 mg L^{-1} . Nos processos de fotocatálise e ozonização não houve oxidação da matéria orgânica nas condições de trabalho estudadas.

ABSTRACT

In this research, Fenton, photo-Fenton, heterogeneous photocatalysis and ozonation systems were evaluated for their ability to degrade an azo dye in an aqueous solution of Ponceau 4R (synthetic effluent) and a candy factory wastewater (raw effluent). Minimum, maximum and intermediate levels of hydrogen peroxide and iron doses for Fenton and photo-Fenton processes, and titanium dioxide mass and pH for photocatalysis process were established and a factorial planning were conducted. Efficiency was evaluated in terms of color reduction and organic matter removal, as TOC for synthetic effluent, and Chemical Oxygen Demand (COD) removal for raw effluent. The conclusions drawn from the experiments performed with synthetic effluent shown that the dye degradation through the processes tested achieved higher levels of color and Total Organic Carbon (TOC) removal. Under optimal experimental conditions, removal ratios of color and TOC were $O_3 > H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2/Fe^{2+}$, and TOC were $UV/H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > H_2O_2/Fe^{2+} > O_3$. In the four treatments a high discoloration was achieved and was superior to 98 %. The dye mineralization for Fenton, photocatalysis and photo-Fenton were higher than 97 %, while 60 % was obtained using ozonization. The raw effluent studied without previous physical treatment resulted in low reduction of COD. Under the most favorable photo-Fenton conditions (initial pH 3, peroxide dose 1500 mg L^{-1} in three dosing steps, and initial iron dose 50 mg L^{-1}), 46,26 % of the initial COD was removed. For the Fenton treatment COD removal efficiency was almost the same as for photo-Fenton treatment using initial pH 3, peroxide dose 1000 mg L^{-1} in two dosing steps, and initial iron dose 50 mg L^{-1} . For photocatalysis and ozonation the organic matter remained unaltered under studied conditions.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 CORANTES.....	4
2.1.1 Definição e Classificação de Corantes.....	5
2.1.2 Corantes Naturais	7
2.1.3 Corantes Sintéticos	8
2.1.4 Corante Vermelho Ponceau 4R	10
2.1.5 Problemas Ambientais Associados ao Lançamento de Efluentes Contendo Corantes.....	12
2.1.6 Produção e Importação de Corantes Sintéticos no Brasil	13
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	13
2.2.1 Legislação para Lançamento de Efluentes	15
2.2.2 Tratamento de Efluentes Gerados em Indústria de Balas.....	16
2.2.3 Métodos de Tratamento de Efluentes para Remoção de Cor	17
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	19
2.3.1 Processo Fenton	22
2.3.2 Processo foto-Fenton	26
2.3.3 Ozonização	29
2.3.4 Fotocatálise Heterogênea	34
2.4 ASSOCIAÇÃO DE PROCESOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COM SISTEMAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE BALAS	36
3 - OBJETIVOS	38
3.1 Objetivo geral.....	38
3.2 Objetivos específicos	38
4 - MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1 Padrão e Reagentes.....	39
4.2 Descrição dos equipamentos e materiais	40
4.3 Métodos Analíticos	40
4.3.1. Análise espectrofotométrica	40
4.3.2. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	41
4.3.3. Determinação da concentração de Carbono Orgânico Total (COT).....	41
4.3.4. Determinação da concentração de Ferro (II) e Fe (III)	42
4.3.5. Determinação da concentração de H ₂ O ₂	42
4.3.6. Determinação da cor aparente.....	42
4.4. Curva analítica da solução sintética contendo Ponceau 4R	43
4.5. Procedimentos para caracterização e estudos de tratabilidade do corante e efluente.....	43

4.5.1 Descrição dos reatores e metodologia utilizada nos ensaios de oxidação do corante e do efluente.....	44
4.5.1.1 Processo foto-Fenton	44
4.5.1.1.1 Planejamento fatorial do processo foto-Fenton.....	45
4.5.1.2 Processo Fenton.....	46
4.5.1.3 Processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2	47
4.5.1.3.1 Planejamento fatorial do processo fotocatalítico	48
4.5.1.4 Processo de ozonização.....	49
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Validação Espectrofotométrica	51
5.2. Resultado do planejamento fatorial do processo foto-Fenton.....	53
5.3. Processo foto-Fenton.....	56
5.3.1 Degradação do corante Ponceau 4R por processo foto-Fenton.....	56
5.3.2 Tratamento de efluente de indústria de balas por processo foto-Fenton	61
5.4. Processo Fenton.....	68
5.4.1 Degradação do corante Ponceau 4R por processo Fenton	68
5.4.2 Tratamento de efluente de indústria de balas por processo Fenton	73
5.5. Processo Fotocatalítico.....	84
5.5.1. Degradação do corante Ponceau 4R por processo Fotocatalítico	86
5.5.2. Tratamento de efluente de indústria de balas por processo Fotocatalítico ..	89
5.6. Ozonização.....	91
5.6.1 Degradação do corante Ponceau 4R por ozonização	91
5.6.2 Tratamento do efluente de indústria de balas por ozonização.....	93
5.7. Análise comparativa entre os tratamentos oxidativos avançados na degradação do corante Ponceau 4R	96
5.8. Análise comparativa entre os tratamentos oxidativos avançados no tratamento de efluente de indústria de balas	99
6 - CONCLUSÕES	103
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
8 – REFERÊNCIAS.....	107

1 – INTRODUÇÃO

O aumento populacional em paralelo a intensa atividade industrial resulta em múltiplos impactos na qualidade da água superficial e subterrânea e o seu tratamento. Por esse motivo, nos últimos anos a imposição de leis ambientais mais severas e a maior conscientização sobre os riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais, têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação das águas, através de avanços tecnológicos no tratamento e gestão das águas além de métodos de monitoramento mais avançados.

Neste contexto, os efluentes gerados nas indústrias alimentícias, que são compostos por altas concentrações de matéria orgânica e fortes colorações devido à presença de corantes, se caracterizam como fontes significativas de poluição dos corpos hídricos.

A indústria alimentícia utiliza uma gama diversa de aditivos nos alimentos para potencializar os atributos sensoriais destes e aumentar o apelo de venda aos consumidores. Os corantes, por exemplo, são aditivos que apresentam uma função muito importante no ramo alimentício. Apesar de não agregarem valor nutritivo aos alimentos influenciam diretamente na aceitação do produto pelos consumidores (HUANG *et al.*, 2002).

Paralelo a isto, sabe-se que a indústria de alimentos libera altas vazões de efluentes e que, via de regra, os sistemas de tratamento não são adequados para remover ou eliminar substâncias como corantes, causando portanto, diversos problemas aos corpos receptores de despejos líquidos. Um exemplo clássico é que a presença dos corantes nesses efluentes, mesmo estando em baixas concentrações (menor do que 1 mg L^{-1}), é altamente visível e indesejável (NIGAM *et al.*, 2000).

A cor inibe a penetração da luz no ambiente aquático prejudicando o processo de fotossíntese e consequentemente provocando alterações na biota aquática (ARAMI *et al.*, 2005).

Devido à elevada concentração de matéria orgânica e baixa biodegradabilidade dos corantes presentes nos efluentes de algumas indústrias alimentícias, os processos de tratamento físico e biológico convencional não são efetivos para remediação dos resíduos, principalmente porque os corantes

sintéticos, que são os mais utilizados, são produzidos de tal forma a serem resistentes a esses tratamentos. Isso tem incentivado o estudo de novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais, que visem à redução da quantidade e toxicidade das emissões, além de permitirem o reuso dessas águas residuárias.

O estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais tem aumentado, pois o custo da água utilizada tem aumentado consideravelmente. Além disto, tem-se a possibilidade de reuso da água que poderá refletir em benefícios econômicos, ambientais e políticos (PERATHONER, CENTI, 2005).

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial, em especial para o tratamento de efluentes da indústria de alimentos, que geram despejos com uma elevada carga orgânica e coloração. Os POA são altamente eficientes e baseiam-se na geração de radical hidroxila, o qual possui alto poder oxidativo e consegue atingir taxas de mineralização da matéria orgânica satisfatórias desde que sejam utilizadas condições ótimas de reação para degradar inclusive os subprodutos mais tóxicos que as substâncias originais presentes no efluente (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009).

O emprego de tais processos está se tornando cada vez mais necessário também na indústria alimentícia visto que no mercado mundial de consumo de corantes, a indústria de alimentos apresenta uma grande demanda para aplicação destes em diversos alimentos, como por exemplo, balas, biscoitos, gelatinas, bebidas, geléias, sorvetes, molhos, refrescos, etc (SATO *et al.*, 1992; DOWNHAM, COLLINS, 2000; ZATAR, 2007; MARMITT *et al.*, 2010; PINTEA, 2007).

Considerando os aspectos acima abordados, o presente trabalho teve como objetivo principal o estudo da aplicabilidade dos processos oxidativos avançados: Fenton, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea e ozonização na degradação do corante alimentício Ponceau 4R e no tratamento de um efluente de indústria de balas de forma isolada, verificando a possibilidade de implementação dos processos oxidativos como parte integrante de um sistema combinado de tratamento.

O corante azo Ponceau 4R foi selecionado por ser altamente solúvel em água e por ser permitido como aditivo de alimentos pela legislação brasileira além de ser considerado não biodegradável.

O efluente de indústria de balas foi escolhido por ser uma matriz que apresenta alta carga orgânica, composta também por substâncias sintéticas que não

são biodegradáveis e pelo fato de que diversos sistemas de tratamento industriais ainda empregam métodos convencionais de remoção de sólidos em suspensão (floculação/ coagulação) e processo biológico sem utilizar tratamentos que removem substâncias recalcitrantes, como é o caso dos corantes sintéticos. Além disso, as indústrias de balas utilizam elevados volumes de água pela necessidade de incorporação desta no produto, lavagem de tanques, equipamentos, tubulações e pisos, água para sistemas de resfriamento e geradores de vapor, águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial e demais partes. Toda esta água entrando no sistema gera uma descarga de efluentes considerável e que precisam passar por tratamento adequado, eficiente, rápido e que seja economicamente viável.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve descrição sobre os corantes alimentícios, destacando-se os corantes sintéticos azo, em particular o Ponceau 4R, que é o objeto principal deste estudo. Também são referenciados alguns sistemas de tratamento de efluentes de indústrias alimentícias, mais especificamente indústria de balas e a remoção de corantes de efluentes, citando-se desde os sistemas convencionais de tratamento, até os processos oxidativos avançados.

Os processos oxidativos avançados como Fenton, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea e ozonização, são descritos em detalhe. Também descrevem-se os fatores que afetam os processos de degradação de corantes e de matéria orgânica em solução.

2.1 CORANTES

Dentre os aspectos relacionados à visão, a cor é a característica que imediatamente gera maior impacto ao se visualizar alimentos. No que se refere aos atributos sensoriais a cor é a propriedade que apresenta importância proeminente, por influenciar diretamente na aceitação de um produto alimentício. Também é por ela que se tem a percepção de que um alimento está saudável, não sofreu danos durante o processamento ou até mesmo no armazenamento e transporte. A cor de um alimento claramente nos traz uma memória olfativa e de sabor relacionado ao alimento que ingerimos. Além de a cor ser um forte atributo sensorial, sabe-se que é inerente do ser humano julgar a qualidade de um produto em função da sua coloração, como exemplo tem-se o grau de amadurecimento de uma fruta (LUNING *et al.*, 2008).

Os corantes são uma classe de aditivos que não têm a função de agregar valor nutritivo aos alimentos. Eles são adicionados em alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor, justificando assim seu uso exclusivamente comercial como estratégia de marketing para venda dos produtos (HUANG *et al.*, 2002).

Dentre as justificativas da utilização de corantes na indústria de alimentos, pode-se citar as alterações que ocorrem na cor natural após a colheita, durante o armazenamento e principalmente durante o processamento, em decorrência do uso

de altas temperaturas. Com o emprego dos corantes em alimentos, também é possível compensar a perda de cor devido à luminosidade, presença de ar e de umidade, além de realçar cores que estão presentes naturalmente, mas que sofreram alguma degradação perdendo seu poder tintorial.

É importante destacar que no mercado mundial de consumo de corante, notoriamente a indústria têxtil é a que isoladamente se destaca na utilização de corantes (LUCAS, 2006), enquanto que no ramo alimentício, a indústria de bebidas é a que apresenta os maiores consumos de corantes, seguido das indústrias produtoras de balas, doces e sobremesas em pó (ex. gelatinas) (BRANEN *et al.*, 2002).

2.1.1 Definição e Classificação de Corantes

No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (1977) estabelece que os corantes são considerados substâncias, ou uma mistura de substâncias, que apresentam a propriedade de conferir ou intensificar a coloração dos alimentos ou bebidas.

O órgão de vigilância também estabelece uma classificação dos corantes, a qual apresenta a seguinte estrutura:

- corante orgânico natural – cuja origem é vegetal, ou eventualmente, animal.
- corante orgânico sintético – é o corante obtido por síntese orgânica, com composição química definida.
 - corante artificial - é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais.
 - corante orgânico sintético idêntico ao natural - é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural.
- corante inorgânico - obtido a partir de substâncias minerais.
- caramelo - este corante natural é obtido com aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão.
- caramelo (processo amônia) - é o corante orgânico sintético idêntico ao natural que usa a amônia como catalisador no processo de produção.

Seguindo a classificação anterior, na TABELA 2.1 estão discriminados alguns exemplos de corantes liberados para consumo humano, podendo estar presentes em alimentos ou bebidas, conforme descrito na Resolução nº 44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde (BRASIL, 1978).

TABELA 2.1 – CORANTES PERMITIDOS PARA UTILIZAÇÃO EM ALIMENTOS (C.I. – COLOUR INDEX)

Corante orgânico natural	Curcumina C.I. 75300	Riboflavina	Cochonilha C.I. 75470	Ácido carmínico	Vermelho de beterraba
	Orceína	Orecína sulfonada	Clorofila C.I. 75810	Caramelo	Carvão medicinal
	Carotenóides	Xantofilas	urzela	betanina	Antocianinas
Corante orgânico sintético artificial	Amarelo crepúsculo C.I. 15985	Laranja GGN	Amarelo ácido ou amarelo sólido	Bodeaux S ou amaranto C.I. 16185	Azul brilhante FCF C.I. 42090
	Azul de idantreno RS ou Azul de alizarina	Tartrazina C.I. 19140	Vermelho 40 C.I. 16035	Ponceau 4 R C.I. 16255	Escarlate GN
	Vermelho sólido E	Eritrosina C.I. 45430	Indigotina C.I. 73015		
Corante orgânico sintético idêntico ao natural	Beta-caroteno C.I. 40800	Beta-Apo-8'-carotenal C.I. 40820	Éster etílico do ácido beta-Apo-8'-carotênico C.I. 40825	Cantaxanteno C.I. 40850	Complexo cúprico da clorofila e clorofilina
	Caramelo amônia				
Corante inorgânico (pigmentos)	Carbonato de cálcio C.I. 77220	Dióxido de Titânio C.I. 77891	Óxido e hidróxido de ferro	Alumínio C.I. 77000	Prata C.I. 77820
	Ouro C.I. 77480				

2.1.2 Corantes Naturais

Basicamente os corantes de origem natural derivam de plantas ou animais/insetos, ou ainda podem ser gerados durante o processamento (ex. Maillard), sendo que as plantas são as principais fontes. Os maiores grupos de corantes naturais são compreendidos entre as antocianinas, carotenóides e clorofilas. Já as betaninas e curcuminas representam uma contribuição menor (MACRAE *et al.*, 1993).

As antocianinas se destacam por atribuir coloração vermelha, roxa e azul. Como característica de sua solubilidade, por ser de natureza polar, elas são solúveis em água ou solventes orgânicos polares. Em relação a absorvidade a faixa de absorvância varia de 506 nm (laranja) para derivados de pelargonidina até 534 nm (púrpura), para malvidina, delphinidina e petunidina. Sua estabilidade em baixos valores de pH é bastante afetada, pois elas tendem a polimerizar com outros polifenóis ou carbonilas reativas (MACRAE *et al.*, 1993). Dentre as antocianinas mais comuns destacam-se a pelargonidina, cianidina, delphinidina, malvidina, peonidina e petunidina (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Os carotenóides estão presentes em plantas, algas, bactérias, fungos e animais, sendo que o betacaroteno é o mais abundante na natureza. Em sua maioria, são corantes solúveis em gordura e relativamente estáveis numa ampla faixa de pH. São utilizados nos alimentos para atribuir cores como amarelo e laranja (BRANEN *et al.*, 2002).

Apesar de ser insolúvel em água, a clorofila é disponível comercialmente como solúvel em água e solúvel em óleo na forma de complexo de cobre, sendo que ambas as formas são estáveis à luz e ao calor. Na indústria de alimentos, sua maior aplicação é em produtos matinais, óleos comestíveis, gomas de mascar e doces (BRANEN *et al.*, 2002).

O ácido carmínico, de estrutura quinônica, é o corante vermelho extraído da cochonilha, sendo amplamente usado em alimentos doces como xaropes, geléias (BRANEN *et al.*, 2002), bebidas, produtos matinais, de panificação, doces em geral e pickles (BECHTOLD; MUSSAK, 2009). No Brasil o ácido carmínico e seus derivados são adicionados em produtos de cereais extrusados (0,02%), massas (0,05%), bebidas não-alcoólicas (0,01%), molhos em geral e doce em pasta (0,05%) (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

2.1.3 Corantes Sintéticos

O surgimento do primeiro corante sintético ocorreu em 1856, na Inglaterra, quando o químico britânico William Henry Perkin, aos 18 anos, realizava pesquisas para desenvolver uma droga antimalária. A droga não foi obtida, mas descobriu-se uma rota sintética para a produção de um corante orgânico púrpura, a malvaína ou corante anilina (MURMANN, 2004).

Na sequência desta descoberta, em 1907, começaram a surgir e ser comercializados agentes colorantes artificiais os quais eram adicionados em diversos tipos de alimentos populares, dentre os quais incluem ketchup, mostarda, vinho e geléias. Neste período estavam disponíveis no mercado mais de oitenta tipos de corantes sintéticos, sendo que estes agentes colorantes eram utilizados sem passar por testes de toxicidade ou verificação de efeitos colaterais (DOWNHAM; COLLINS, 2000; PINTEA, 2007).

Devido ao uso indiscriminado destes corantes em alimentos foram se desencadeando surtos por intoxicação e até mortes de pessoas. Com isto os corantes foram os primeiros aditivos sujeitos a regulamentação governamental nos Estados Unidos, sendo que após avaliações toxicológicas o FDA (Food and Drug Administration) reduziu drasticamente o número de corantes sintéticos permitidos para uso em alimentos (PINTEA, 2007).

Em uma análise comparativa sobre as vantagens de uso de corantes sintéticos, sobre corantes naturais, destacam-se a alta estabilidade a luz, oxigênio e pH, além de conferir uniformidade na cor, possuir baixa contaminação microbiológica e com um custo de produção relativamente baixo (HATHCOCK; RADER, 2003). Por se considerar estas particularidades como sendo extremamente positivas, os corantes sintéticos são extensivamente utilizados pela maioria das indústrias que utilizam os corantes como matéria-prima, como por exemplo: a indústria têxtil, de papel, farmacêutica, alimentos e cosméticos (ENAYATZAMIR *et al.*, 2009). Notoriamente, a indústria de alimentos utiliza em torno de 90 % de corantes sintéticos nos processos (ALMEIDA *et al.*, 2010).

O fato de o custo de obtenção do corante azo ser mais atrativo é devido a natureza do processo de obtenção deste e a versatilidade da rota química envolvida na síntese. Além disso, a produção em escala industrial envolvendo o presente processo é relativamente simples, pois plantas químicas de multi-propósito poderiam

ser utilizadas. Destaca-se também que tais rotas sintéticas permitem tipicamente altos rendimentos em operações conduzidas a temperatura próxima a ambiente, ou seja, sem demandas excessivas de energia. Contribuem também para o baixo custo destes processos a demanda de reagentes largamente disponíveis, tais como aminas aromáticas e fenóis. Por fim, ressalta-se que as reações ocorrem em meio aquoso, o que oferece óbvias vantagens econômicas e ambientais se comparados com outros solventes orgânicos (CHRISTIE, 2001).

No que se refere à absorvidade, devido à presença de estruturas aromáticas ou quinônicas unidas por duplas ligações, grupos alifáticos unidos a grupos carbonílicos, grupos azo, nitro, hidroxílicos e outros, os corantes são detectáveis na região UV-VIS (DEL GIOVINE, BOCCA, 2003).

Os corantes sintéticos são obtidos via síntese química e apresentam composição definida pelo grupamento cromóforo, cujas classes dividem-se em corantes azo, largamente utilizados na indústria (HUNGER, 2003), os corantes triarilmetanos, azo-pirazona, xantenos, quinolinas e índigos (MACRAE, *et al.*, 1993; SOCACIU, 2007). O cromóforo, mencionado, é composto por grupos de átomos que aceitam elétrons, e são responsáveis por conferir uma determinada coloração. Os corantes também possuem o grupo auxocromo, o qual é responsável por intensificar a cor do cromóforo, tendo como grupos de maior destaque: NH_2 , $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ e $-\text{OCH}_3$ (GOMES, 2001; KIPRIANOV, 1971).

O grupo azo-pirazona é composto por corantes azo, os quais contêm um grupo pirazona que existe essencialmente na forma de sistema tautomérico ceto-hidrazina. O corante tartrazina é um exemplo de azo-pirazona (MACRAE *et al.*, 1993).

O grupo triarilmetano é caracterizado por conter um átomo de carbono central e três radicais arila, que geralmente são grupos fenólicos. Um exemplo de triarilmetano é o azul brilhante (MACRAE *et al.*, 1993).

Do grupo xanteno a eritrosina é o único corante alimentício permitido no Brasil, Estados Unidos, países da União Européia, Reino Unido e Canadá (DOWNHAM; COLLINS, 2000; BERDICK, 1982; TAKASHIMA *et al.*, 1988).

O corante amarelo quinolina, pertencente ao grupo dos corantes quinolina, é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em etanol e praticamente insolúvel em óleos (EFSA, 2009a).

Um dos exemplos do grupo de corante índigo é o índigo carmim, que resulta do equilíbrio de ressonância entre duas estruturas híbridas (MACRAE *et al.*, 1993).

Os azo corantes são uma classe de corantes orgânicos sintéticos que apresentam uma vasta variedade de cores. Além de ser constituída por compostos aromáticos, esta classe é caracterizada por apresentar uma ou mais ligações azo (N=N), designando os corantes como monoazo, reconhecidos por conferir tonalidades mais vivas, os diazo, triazo e ainda os poliazo (PANDEY *et al.*, 2007; STYLIDI *et al.*, 2003). Esses corantes são derivados de alcatrão de carvão (METCALFE *et al.*, 2003). Em geral a fabricação dos corantes azo é feita com a copulação de sais de diazônio com aminas, fenóis e outras substâncias gerando compostos hidroxiazo ou aminoazo (SATAKE, MIDO, 1995).

Os azo corantes apresentam uma vasta gama de tonalidades, das quais pode-se citar o amarelo, várias tonalidades de laranja, vermelho, marinho, azul, violeta e preto (GOMES, 2001). Como exemplo de azo corantes tem-se o amaranto, Ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, tartrazina e amarelo crepúsculo (PRADO; GODOY, 2003).

2.1.4 Corante Vermelho Ponceau 4R

O corante Vermelho Ponceau nº 6 (E 124), de grau alimentício, usualmente chamado de Vermelho Ponceau 4R, possui o nome químico de sal trissódico de ácido 1-(4sulfo-1naftilazo)-2-naftol-6,84-disulfônico e C.I. (Colour Index) 16255, representado pela Figura 2.1. Este composto é derivado do carbono, obtido por síntese química, cuja massa molar é $604,46 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_3$. Caracteristicamente ele é um pó fino homogêneo de cor vermelho escuro e inodoro. Ele é estável na presença de luz, calor e ácidos, entretanto pode desbotar moderadamente com a presença de ácido ascórbico e SO_2 (PINTEA, 2007).

Este corante possui aproximadamente 115 sinônimos sendo que os mais utilizados na literatura são Ponceau 4R, New Coccine, Food Red 102 e Coccine red. O Ponceau 4R pertencente ao grupo azo-sulfona (TAKASHIMA *et al.*, 1988) apresenta solubilidade em água e é ligeiramente solúvel em etanol (EFSA, 2009b). Tanto a presença quanto a posição do grupo sulfona nas moléculas do corante são

determinantes para o grau de solubilidade do mesmo (MARMION, 1991). A propriedade de aderência a superfícies do Ponceau 4R também se deve ao grupamento $-\text{SO}_3\text{Na}$ (ALMEIDA *et al.*, 2010).

Outra característica deste corante é a presença do grupo hidroxí orto ligado ao grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) que possibilita a molécula de coexistir em formas tautoméricas distintas, denominadas tautômeros azo (OH) e hidrazo (NH), representados na Figura 2.1 (ALMEIDA *et al.*, 2010).

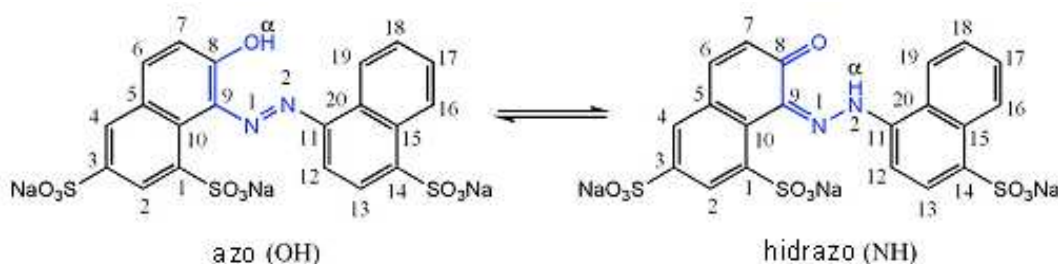


FIGURA 2.1 – ESTRUTURA DO CORANTE PONCEAU 4R REPRESENTADO PELAS FORMAS TAUTOMÉRICAS AZO E HIDRAZO

Sua utilização é permitida na União Européia (EFSA, 2009b) com limite de uso em doces até $0,005 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$. Já no Brasil, em balas seu uso é permitido em concentrações de até $0,01 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ (ANVISA, 1999a). Também é permitido no Japão (YOSHIOKA; ICHIHASHI, 2008) e na China (MA *et al.*, 2006), entretanto, nos Estados Unidos seu uso foi banido, apesar dos estudos sobre sua toxicidade ainda não serem conclusivos (STATHAM, 2008).

Dentre o grupo de países pertencentes ao MERCOSUL (Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai), o Ponceau 4R também compõe a lista de aditivos permitidos para uso em alimentos (MERCOSUL, 2006).

O corante é utilizado em uma diversidade de produtos alimentícios, sendo que alguns exemplos de uso são para colorir açúcares de confeitaria (SANTOS, 2005), bebidas, sorvete (ALTINOZ; TOPTAN, 2003), gelatina em pó, refrigerantes, sobremesas, picles, molhos, snacks, geléias, doces em pasta e marmelada, (EFSA, 2009b). Dentre os produtos alimentícios no Brasil, o emprego do Ponceau 4R é permitido na fabricação de balas, caramelos, pastilhas, confeitos, bala de goma, bala de gelatina, goma de mascar ou chicle (ANVISA, 1999a), bebida não alcoólica a base de soja (ANVISA, 2005), sobremesas de gelatina pronta para o consumo, sobremesas com ou sem gelatina, com ou sem amido, com ou sem gelificantes

(ANVISA, 1999c), bebidas não alcoólicas, gaseificadas e não gaseificadas (ANVISA, 1999b), para outros alimentos, o uso é liberado conforme regulamentos técnicos da ANVISA.

2.1.5 Problemas Ambientais Associados ao Lançamento de Efluentes Contendo Corantes

O despejo direto em corpos hídricos de efluentes industriais que não passam por tratamento é o grande responsável por causar diversos impactos ambientais. Neste contexto os corantes sintéticos também são causadores de riscos que afetam não só o ambiente aquático mas a saúde da população. Devido a vasta utilização de corantes sintéticos em processos industriais e a sua excelente solubilidade, eles são facilmente encontrados nos efluentes (DAMODAR, YOU, 2010; CHEQUER, *et al.*, 2011).

A presença dos corantes no ambiente aquático além de problemas estéticos, causa a obstrução da penetração da luz, inibindo a fotossíntese, e prejudica a transferência ou dissolução de oxigênio (PANDEY, *et al.*, 2007). Desta forma o crescimento bacteriano na água é afetado, desencadeando problemas na cadeia alimentar (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009).

Diversas referências bibliográficas apontam os corantes azo de causar efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos a diversos organismos e à população, devido a sua estrutura química, subprodutos formados pela sua decomposição gerando aminas aromáticas, contaminação de corpos hídricos e inclusive exposição cutânea (CHEQUER, *et al.*, 2011; KOPRIVANAC, KUSIC, 2009; PANDEY, *et al.*, 2007).

Nos últimos anos a preocupação com o potencial carcinogênico atribuído aos corantes azo está aumentando. Existe a possibilidade de que o metabolismo dos corantes por quebra redutiva do grupo azo gera as aminas aromáticas que foram originárias para a síntese destes corantes. E tais aminas, ou seja, um determinado número destas, são reconhecidas como potencialmente carcinogênicas ao ser humano, como é o caso, por exemplo, da benzidina e naftilamina. Um exemplo em particular se aplica ao corante Tartrazina que a quebra enzimática redutiva deste gera aminas aromáticas sulfonadas que apresentam risco toxicológico (CHRISTIE, 2001).

2.1.6 Produção e Importação de Corantes Sintéticos no Brasil

Considerando que os corantes naturais estão abundantemente distribuídos na natureza, o alto investimento requerido para obtê-los justifica a sua não utilização para pigmentação de alimentos (VARGAS, LOPES, 2002).

Em vista disso, uma significativa variedade de corantes sintéticos é manufaturada para serem utilizados em uma enormidade de produtos e para as mais diversas aplicações, como por exemplo, na indústria têxtil, papel, alimentos, cosméticos, medicamentos e outros (STYLIDI *et al.*, 2003; SALEM *et al.*, 2009).

No que diz respeito à indústria alimentícia, em uma pesquisa sobre o cenário do mercado produtivo e de comercialização de corantes no Brasil realizada por Sato e colaboradores (1992), verificou que naquele período não haviam indústrias brasileiras produtoras de corantes artificiais, sendo que toda a demanda interna era suprida com importações. Na referida investigação, também constatou que a indústria de alimentos apresentava maior demanda de corantes, com aplicação basicamente em balas, biscoitos, gelatinas e refrescos, seguida pelas indústrias de bebidas, indústria farmacêutica e indústrias de cosméticos.

Ressalta-se também que até o ano de 1994 mais de duas mil estruturas de corante azo eram conhecidas (SHU, HUANG, 1995). Para este mesmo ano também foi estimada uma produção mundial de corantes de um milhão de toneladas, dos quais mais de 50 % eram corantes azo (PANDEY *et al.*, 2007).

De acordo com dados divulgados pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, durante o período de 1996 até 2009 as importações de corantes azóicos atingiram a marca 1.243.784 kg em peso líquido (BRASIL, 2010).

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Até um período de vinte anos atrás, difundia-se para o setor industrial, que o tratamento de água deveria atender finalidades como: remoção de bactérias, protozoários, vírus, substâncias venenosas ou nocivas, redução do excesso de impurezas e dos teores elevados de compostos orgânicos (considerando a saúde pública), também para correção de odor, sabor e cor (por preocupação estética) e

para redução de corrosividade, dureza, cor, turbidez, ferro, manganês, odor e sabor (visando economia) (RICHTER, NETTO, 1991).

Entretanto, o enfoque sobre este assunto vem ganhando novas direções e preocupações, com o objetivo de reestruturar fundamentos, os quais incluem: alteração da natureza do efluente a ser tratado; o impacto da quantidade de água utilizada e das fontes de poluição, além de processos de tratamento efetivos. Essa atenção se deve aos efeitos causados ao ambiente pela presença de constituintes lançados com os efluentes, como sólidos suspensos, nutrientes e compostos tóxicos, bem com a assimilação segura desses pelo ambiente aquático (TCHOBANOGLOUS, BURTON, 1991).

Uma revisão feita sobre os resíduos gerados nas indústrias de alimentos por Kroyer (1995) descreve algumas características que são comuns e devem ser consideradas como aspectos significativos para adequar o tipo de tratamento. Algumas destas características são: grande quantidade de matéria orgânica presente, como proteínas, carboidratos e lipídios; grande quantidade de sólidos suspensos; alta demanda química e bioquímica de oxigênio; alta concentração de nitrogênio; alto conteúdo de óleo e gordura suspensos e além de altas variações de pH. Como caráter agravante de toda esta carga poluidora ainda tem a problemática de que as indústrias processadoras de alimentos apresentam alto consumo de água e geram alto volume de efluente por tonelada produzida quando comparada com outros setores industriais (RAMJEAWON, 2000; GALAMBOS *et al.*, 2004). Em virtude dos aportes de matéria orgânica, oriunda de efluentes de indústrias de alimentos ocorre a chamada eutrofização que é a proliferação de microvegetais oportunistas que podem liberar toxinas no corpo hídrico, causada pela baixa capacidade de autodepuração da carga orgânica pelo corpo receptor (BAUMGARTEN, 2010).

Em caráter de exemplificação, mas sem generalizar, o cenário de tratamento de efluentes, normalmente encontrado nas indústrias de alimentos no Brasil, pode ser caracterizado por um sistema de dois estágios: o primeiro estágio onde ocorre a remoção de poluentes suspensos utilizando sedimentação, enquanto que no segundo estágio tem-se a remoção do conteúdo de matéria orgânica por precipitação química. Em ambos os estágios tem-se uma alta produção de lodo que também demanda tratamento antes da disposição final. É muito comum também, como no caso de indústrias frigoríficas (BANKS, WANG, 2004) e de laticínios

(DEMIREL, 2005) a utilização de processos de purificação biológica, que promovem a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

2.2.1 Legislação para Lançamento de Efluentes

No Brasil o órgão que estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Este órgão determina que os efluentes provenientes de fontes antrópicas, somente poderão ser lançados nos corpos receptores de água após receberem tratamento apropriado, desde que atendam aos padrões e exigências dispostos na referida Resolução. No que refere a diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais relativas às condições e padrões de lançamento de efluentes, o Art. 2º da Resolução N° 357, de março de 2005 define o tratamento avançado como técnica para remoção ou inativação de constituintes refratários aos processos convencionais de tratamento, os quais podem conferir à água características como cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica. Já no Capítulo IV que trata das Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes, entretanto não está incluso na lista de parâmetros orgânicos uma concentração limite de corantes permitidos que possam estar no efluente lançado nos corpos de água.

No Estado do Paraná, a Secretaria do Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA), junto ao Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), pela Resolução 70/2009, dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelecendo condições e critérios para as indústrias. Esta Resolução apresenta a diretriz a qual os projetos industriais de sistemas de controle de poluição ambiental devem atender para minimizar ou eliminar as fontes poluidoras.

Como forma de exemplo, avalia-se o caso das indústrias de balas. A partir do momento em que elas apresentem uma produção de no mínimo 200 kg de produto por dia, são obrigadas a se enquadrar na Resolução supracitada, ou seja, devem não somente tratar, mas minimizar ou eliminar a carga poluidora do efluente, além de manter o controle dessa poluição. Inclusive, para estas indústrias o padrão de lançamento de efluente exigido, é de no máximo, 200 mg L⁻¹ de DQO, sendo esse critério estabelecido pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná).

2.2.2 Tratamento de Efluentes Gerados em Indústria de Balas

Na literatura são escassos os dados publicados sobre as características dos efluentes de indústria de balas, também não são divulgados dados sobre esses efluentes nas páginas eletrônicas dos órgãos ambientais estaduais, responsáveis pela fiscalização, impossibilitando assim uma discussão mais aprofundada. No caso específico do estado do Paraná, nenhuma indústria fabricante de balas é fiscalizada pelo órgão competente, quanto ao monitoramento do sistema de tratamento de efluente e despejo do mesmo. Fica evidente a necessidade de estudos nessa área, para servir como subsídio e demonstrar que é possível tratar os efluentes industriais de forma a eliminar a liberação de resíduos e/ou substâncias nocivas ao ambiente.

No ano de 1994 Espinoza e colaboradores (2000) realizaram uma pesquisa, montando um banco de dados a partir de informações obtidas junto a FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental), no Estado do Rio Grande do Sul. Nesse trabalho, para qualificar o potencial poluidor de indústrias com despejos de natureza orgânica a equipe de pesquisadores selecionou DQO e DBO_5 , como parâmetros de análise para diversos ramos industriais do Estado. Em uma média aritmética dos valores relativos às concentrações de poluentes, em efluentes brutos, por tipologia industrial, os valores apresentados para fabricação de balas, chocolates, caramelos e similares são de 1.000 mg L^{-1} de DQO e 500 mg L^{-1} de DBO_5 .

Já em outro trabalho publicado, sobre uma indústria de balas de grande porte, situada no Estado do Paraná, cujos produtos são vendidos para todo o território nacional e em mais de 50 países, verificou-se que são tratados diariamente, em média, 120 m^3 de efluente industrial. Todo este efluente recebe tratamento físico-químico para remoção de sólidos e gorduras. O processo consiste basicamente de tanque de equalização, correção de pH e flotação com ar dissolvido (COSTA *et al.*, 2009). Esta mesma indústria, obteve em uma tomada de amostra no mês de setembro de 2009, aproximadamente 48.000 mg L^{-1} de DQO no efluente bruto, antes do emprego de qualquer tratamento, inclusive antes da etapa de equalização.

Se considerarmos o crescimento do volume de produção de balas das indústrias brasileiras, foi estimada para o ano de 2008 pela ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados) uma produção de 477 mil toneladas de balas, confeitos, gomas de mascar e derivados,

colocando o Brasil como terceiro maior produtor mundial neste segmento, seguindo atrás dos Estados Unidos (1340 mil toneladas) e Alemanha (509 mil toneladas), o setor de balas merece uma atenção maior quanto aos aspectos ambientais. O alto volume de utilização de águas por estas indústrias se dá por diversas formas como incorporação no produto, lavagem de tanques, equipamentos, tubulações e pisos, água para sistemas de resfriamento e geradores de vapor, águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial e demais partes. Toda esta água entrando no sistema gera uma descarga de efluentes considerável e que por apresentar carga orgânica elevada, composta também por substâncias sintéticas que não são biodegradáveis, precisam passar por tratamento adequado. Diversos sistemas ainda realizam a remoção de contaminantes suspensos e dissolvidos por transferência de fase líquida para lodo, ou seja um tratamento físico que não impede os corantes de contaminarem solo ou água, mesmo que a fase líquida ainda passe por sistema de tratamento biológico antes do descarte final.

2.2.3 Métodos de Tratamento de Efluentes para Remoção de Cor

Os métodos de tratamento biológico são mundialmente difundidos e utilizados tanto para tratamento de águas industriais quanto municipais. Os fatores que favorecem o uso deste método são a facilidade e simplicidade do tratamento e baixo custo. Entretanto devido à natureza recalcitrante, atribuída à presença de grupos sulfonados e a ligação azo, dos corantes azo a biodegradabilidade destes é muito limitada. Também apresentam baixa adsorção pela biomassa e não são degradados em condições aeróbicas por estes tratamentos biológicos convencionais (KOPRINAVAC, KUSIC, 2009).

A dificuldade na remoção de corantes sintéticos pelos sistemas de tratamento convencionais é bastante mencionada na literatura (FORGACS *et al.*, 2004; GOGATE, PANDIT, 2004; KUSIC *et al.*, 2011), um caso aplicado com corantes sintéticos estudado por Shaul e colaboradores (1991) utilizando 18 corantes da classe azo resultou em que 11 destes passaram praticamente inalterados pelo sistema de lodo ativado, 4 foram adsorvidos pelo lodo ativado e somente 3 foram biodegradados.

Diversos estudos indicam que mesmo em tratamentos convencionais de efluentes, como coagulação química, lodo ativado, adsorção com carvão ativado,

inclusive após tratamento secundário, a remoção de corantes não é efetiva. A cor permanece no efluente e no lodo formado. Apesar dos inúmeros estudos desenvolvidos há duas décadas, técnicas com alta eficiência e economicamente viáveis para remoção de corante do efluente ainda não foram conseguidas (CHU, MA, 1998; MARTINEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009; ANJANEYULU *et al.*, 2005).

Geralmente os processos físico-químicos para remoção de corantes, os quais se baseiam em métodos de separação de fases, empregam insumos químicos que levam a formação de lodo (SILVA *et al.*, 2008). Os processos de tratamento físico como filtração, sedimentação, osmose reversa adsorção, coagulação/floculação não promovem nenhuma transformação química dos contaminantes presentes, somente fazem a transferência da fase líquida para a fase lodo, necessitando de tratamento secundário. Os tratamentos químicos realizam o tratamento por transferência de elétrons usando cloro e permanganato de potássio. Entretanto apresentam desvantagens como produção de hidrocarbonetos clorados, que são tóxicos, e por fim o permanganato apesar de seu uso ser prático é um agente oxidativo muito caro (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009; STYLIDI *et al.*, 2003).

Na literatura é possível encontrar uma vasta bibliografia que reporta estudos sobre as características e aplicações de diversas tecnologias desenvolvidas para remoção e degradação de corantes de efluentes, a seguir são citadas as mais estudadas (MARTINEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009).

▣ Métodos Físico-Químicos:

- ▶▶ Adsorção
 - ▶ suportes orgânicos
 - ▶ suportes inorgânicos
- ▶▶ Coagulação
- ▶▶ Filtração
 - ▶ Nanofiltração
- ▶▶ Troca iônica

▣ Métodos Químicos

- ▶▶ Ozonização
- ▶▶ Íon hipoclorito

▣ Processos Oxidativos Avançados

- ▶▶ Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- ▶▶ Fotocatálise

- ▶ TiO_2/UV
 - ▶ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
 - ▶ O_3/UV
- ▶▶ Fotoeletro-Fenton
- ▶▶ Fotoeletrocatalise
- ▣ Tratamentos Biológicos
 - ▶▶ Lodo ativado
- ▣ Decomposição enzimática
- ▣ Métodos eletroquímicos
 - ▶▶ Eletrocoagulação
 - ▶▶ Redução eletroquímica
 - ▶▶ Oxidação eletroquímica
 - ▶▶ Eletroxidação indireta
 - ▶ Eletrooxidação com cloro ativo
 - ▶ Eletro-Fenton
 - ▶▶ Métodos eletroquímicos fotoassistidos

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Como mencionado anteriormente, uma das características dos corantes comerciais é de que estes são desenvolvidos para resistir à fotodegradação (FORGACS *et al.*, 2004). Além disso, tanto a cor, quanto a demanda química de oxigênio são resistentes aos tratamentos convencionais utilizados nos efluentes (HU *et al.*, 2001). Essa resistência tem sido atribuída a duas características xenobióticas dos corantes: uma delas é a presença das ligações azo e a outra, a presença de grupos sulfonados na molécula (PAPIC *et al.*; 2006).

A presença de corantes no efluente, mesmo que em baixas concentrações como por exemplo 1 mg dm^{-3} , é visualmente perceptível (SARASA *et al.*, 1998). Em meio aquoso, os corantes têm a capacidade de absorver e refletir raios solares, consequentemente, afetando o crescimento das bactérias e provocando um efeito desastroso na cadeia alimentar aquática (KOPRIVANAC; KUSIC, 2007).

Nesse contexto, novos e alternativos métodos químicos de remoção como os processos oxidativos avançados são considerados mais apropriados para tratar efluentes que contêm corantes orgânicos (PETERNEL *et al.*, 2006) pois os agentes

oxidantes como ozônio, H_2O_2 , luz UV e a combinação destes com outros catalizadores possuem alta propriedade oxidativa e agem quebrando o grupo funcional responsável pela cor dos corantes (FAHMI *et al.*, 2011).

Tais processos geram agentes altamente oxidantes, como é o caso do radical hidroxila, que pode ser gerado por energia química, elétrica, mecânica ou radiação. Desta forma os POA podem ser classificados entre *processos químicos*: que envolvem aplicação de H_2O_2 e O_3 , *processos catalíticos*: que combina catalisadores, como ferro e íons cobre, com H_2O_2 (processo Fenton), *processos fotoquímicos e fotocatalíticos*: que envolvem a aplicação de luz UV ou irradiação solar em parceria com outros oxidantes (O_3 e/ou H_2O_2) ou fotocatalizadores (ex. TiO_2 , ZnO , etc). A geração do radical hidroxila pode ocorrer também por *processo mecânico* (ultrassom ou radiólise), ou *energia elétrica* (descarga eletrohidráulica e não térmica, processo plasma) (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009).

A maior vantagem é que esses métodos não produzem resíduos sólidos (com exceção dos processos que envolvem sais de ferro), produzindo apenas CO_2 , água e outros compostos que não são tóxicos (STYLIDI *et al.*, 2003; PANDEY *et al.*, 2007; PAPIC *et al.*, 2006).

Os processos oxidativos avançados geram radicais livres altamente reativos, como é o caso do radical hidroxila que apresenta alto potencial oxidativo (2,80 V), que degrada rapidamente os poluentes orgânicos (PAPIC *et al.*, 2006). Na Tabela 2.2 são apresentados dados de potencial oxidativo de outros agentes oxidantes (DI PALMA *et al.*, 2006). Uma grande vantagem é que estes processos podem ser conduzidos em condições ambientais de pressão atmosférica e temperatura ambiente (KOPRIVANAC, KUSIC, 2007).

Como mencionado anteriormente, os POA são importantes por apresentarem alta reatividade e potencial redox do radical hidroxila, entretanto, este não possui seletividade para reagir com a matéria orgânica presente na água (BELTRÁN, 2003), não dando preferência para reagir com uma ou outra substância, como o corante, por exemplo. E geralmente a cinética de reação é de primeira ordem, no que diz respeito à concentração do radical hidroxila e a concentração das espécies a serem oxidadas (KOPRIVANAC, KUSIC, 2007).

TABELA 2.2 – PODER OXIDATIVO DE ALGUMAS ESPÉCIES OXIDANTES

Agente oxidante	Reação de oxidação	E ⁰ (V)
Oxigênio	$O_2 + 4 H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	+ 1,229
Dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7 H_2O$	+ 1,33
Hipoclorito	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	+ 1,495
Permanganato	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	+ 1,51
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	+ 1,776
Ozônio	$O_3 + 2 H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+ 2,07
Radical hidroxila	$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	+ 2,8
Flúor	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,866

Fonte: Trends in Hazardous Materials Research. Edward c. Booking.

Algumas substâncias que o radical hidroxila não oxida são compostos orgânicos simples, como ácidos maléico, acético e oxálico, além de acetona, clorofórmio e tetracloreto (KOPRIVANAC, KUSIC, 2007). Entretanto, a gama de compostos orgânicos suscetíveis à remoção ou degradação pelos radicais hidroxila compreendem uma lista considerável, como pode ser observado na TABELA 2.3 (RICCIARDI, 2006).

TABELA 2.3 - COMPOSTOS OXIDADOS PELO RADICAL HIDROXILA

Compostos	
Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, málico, propiônico, tartárico
Álcoois	Benzil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, glioxal, isobutiraldido, tricloroacetaldeído
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, creostato, diclorofenol, hidroquinona, <i>p</i> -nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propanodiamina, n-propilamina
Corantes	Antraquinona, diazo, monoazo
Éter	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, metil etil cetona

2.3.1 Processo Fenton

O primeiro relato sobre oxidação com íon ferroso ocorreu em 1894, por H. J. H. Fenton, quando na presença de peróxido de hidrogênio foi oxidado ácido málico. Posteriormente, outros estudos comprovaram a eficiência da combinação de H₂O₂ com sais de ferro na oxidação de várias substâncias orgânicas (WALLING, 1975).

Estudos demonstram que o método Fenton apresenta alta eficiência na remoção de corantes azo (ZHANG *et al.*, 2007), além de estudos realizados com outros poluentes orgânicos como *p*-clorofenol (KWON *et al.*, 1999), trialometanos (TANG, TASSOS, 1997), aminas aromáticas (CASERO *et al.*, 1997), etilenoglicol (McGINNIS *et al.*, 2001), nitrofenóis (GOI, TRAPIDO, 2002), surfactantes (KITIS, 1999), pesticidas (SCOTT *et al.*, 1995; PIGNATELLO *et al.*, 1995), alguns azo corantes comerciais e efluentes têxteis (KANG, CHANG, 1997; SZPYRKOWICZ, *et al.*, 2001; KANG *et al.*, 2002).

Atualmente, o método de oxidação por reagente Fenton mais difundido para aplicação ambiental continua sendo o processo de oxidação catalítica homogênea, que utiliza mistura de peróxido de hidrogênio com íon ferroso (LUCAS, PERES, 2006; DI PALMA *et al.*, 2006), sendo este último o catalisador que provoca a formação de radicais hidroxila a partir do H₂O₂, conforme mecanismo descrito na, Equação 1 (ZHANG *et al.*, 2007):



O composto orgânico reage com os oxidantes conforme as Equações 2, 3 e 4 (DI PALMA *et al.*, 2006)



Simultaneamente à Equação 1, ocorrem outras reações secundárias tais como (DI PALMA *et al.*, 2006):

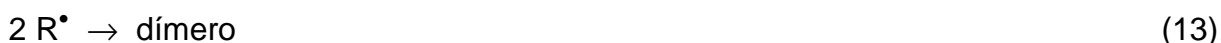




As Equações 5 a 9 representam as reações cíclicas de formação de Fe^{2+} e Fe^{3+} , com produção de radicais hidroxila. A literatura também reporta que o excesso de íons ferrosos pode agir como agente sequestrante do radical hidroxila em altas doses iniciais de Fe^{2+} como mostra a equação 7 (MASOMBOON *et al.*, 2010). Ocasionalmente, a presença de substrato pode até favorecer a regeneração do Fe^{2+} pela Equação 10 ou ainda, reduzi-lo como demonstra a Equação 11 (DI PALMA *et al.*, 2006).



E por fim, chega-se às Equações 12 e 13 (DI PALMA *et al.*, 2006):



Verifica-se nos mecanismos apresentados que ocorrem várias reações competidoras pelo radical hidroxila, afetando negativamente o poder oxidante do sistema, este comportamento ou processo é percebido, pois certa quantidade de produção deste (HO^\bullet) é consumida para a geração de radicais hidroxila (HO_2^\bullet), Fe^{3+} , O_2 e H_2O_2 (DI PALMA *et al.*, 2006).

Para otimizar ou obter maior eficiência na reação de Fenton, é essencial estabelecer condições ácidas da solução aquosa a ser tratada, além de definir e manter a dosagem correta dos reagentes. Constata-se isto, pois, no caso de se ter excesso de peróxido de hidrogênio, a reação representada pela Equação 8 será favorecida, a qual compete pelo HO^\bullet no processo de oxidação. Além disso, o radical HO_2^\bullet pode oxidar os íons Fe^{2+} (Eq. 9), causando uma deficiência na produção de HO^\bullet (DI PALMA *et al.*, 2006)

O processo de reação Fenton aceita a seguinte simplificação (Eq. 14), determinada por Walling (1975):



Esta equação novamente enfatiza que em solução ácida, a energia requerida para a transferência de Fe^{2+} para H_2O_2 é mínima e que a decomposição do peróxido devido à ocorrência das reações (Eq. 15 e 16) é insignificante:



Entretanto, condições extremas de acidez podem levar à redução da eficiência do processo oxidativo, pois pode ocorrer a reação de consumo do radical hidroxila (Eq. 17).



Segundo citação de Alaton e colaboradores (2009) as condições ácidas, que devem ser atingidas para o início das reações com o reagente Fenton, devem indicar pH entre 2 a 5, sendo que a faixa ótima está entre 2,8 e 3. Outra menção a se destacar é que em pH maior que 4, pode ocorrer a precipitação de íons férricos, causando um decaimento da taxa reação e nesse caso, presume-se que esses íons fiquem sequestrados pelo precipitado e não sejam mais acessíveis ao peróxido de hidrogênio (MASTEN, DAVIES, 1994).

Essa desvantagem de se trabalhar com pH baixo no método Fenton, devido a precipitação de íons férricos, como citado anteriormente, pode ser explicada pela solubilidade do Fe^{3+} que é alta para pH menor que 2 e muito baixa para pH maior que 3,2, como observa-se na FIGURA 2.2. Nesse sentido, a condição ideal para que o Fe^{3+} se mantenha em solução é manter um $\text{pH} < 3,2$ (RICCIARDI, 2006).

Outra particularidade sobre a reação com Fenton, verificada em estudos experimentais de oxidação de compostos orgânicos, é o tempo requerido para obter a degradação completa destes, o qual pode variar de 5 minutos a 2 horas. Mas, em se tratando de substratos complexos, esse tempo de reação pode atingir desde

algumas horas até dias. Ressalta-se também que o decréscimo da velocidade de reação está associado à significativa proporção de Fe^{3+} que não é convertida para Fe^{2+} (DI PALMA *et al.*, 2006).

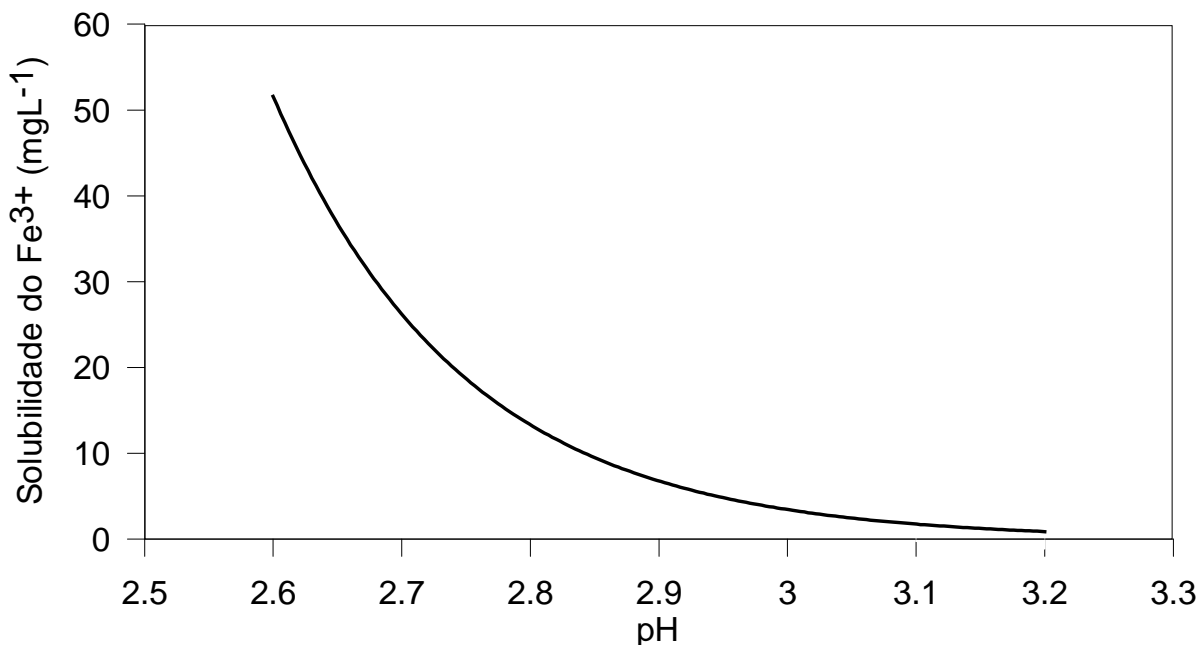


FIGURA 2.2 – CONCENTRAÇÃO DO Fe^{3+} EM SOLUÇÃO RELATIVA A MUDANÇA DE pH, A 25 °C

Além do processo de oxidação exposto, os radicais hidroxila também podem se agregar a anéis aromáticos ou heterocíclicos, mas isto ocorre sob condições de excesso de íons ferrosos, presença de substratos orgânicos e em pH baixo, conforme esquema a seguir (NEYENS, BAEYENS, 2003).

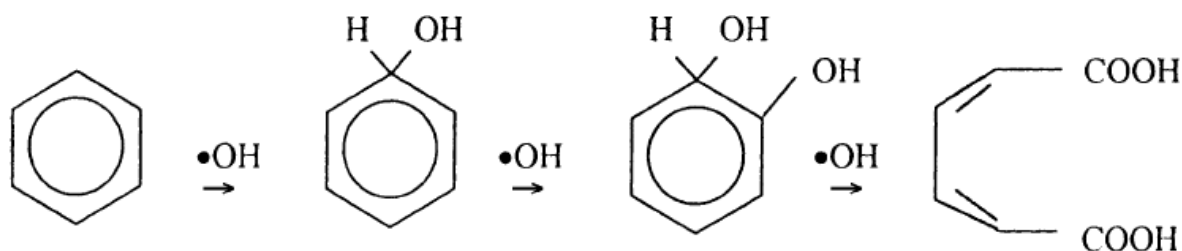


FIGURA 2.3 – REPRESENTAÇÃO DA ADIÇÃO DO RADICAL HIDROLIXA A ANÉIS AROMÁTICOS OU HETEROCÍCLICOS

Como o efluente a ser tratado com Fenton necessita estar acidificado, no caso de indústrias de balas, esta pode ser uma vantagem, considerando que em sua maioria o efluente bruto gerado nessas indústrias encontra-se em condições ácidas

(COSTA *et al.*, 2009), não havendo necessidade de maiores gastos com reagentes acidificantes.

O processo Fenton apresenta inúmeras vantagens na remoção de corantes de efluentes, como custo relativamente baixo, processo de fácil operação e manutenção (ZHANG, *et al.*, 2009; KUSIC, 2007), além de produzir oxigênio na água (LIU *et al.*, 2007). Além disso, assume-se que mesmo tendo uma alta concentração inicial de poluentes orgânicos no efluente a ser tratado pelo processo Fenton, este demonstra-se eficiente na sua degradação (GRČIĆ *et al.*, 2009). Mas a principal vantagem deste processo é a completa destruição de contaminantes e a formação de compostos menos prejudiciais ao meio ambiente como CO₂, água e sais inorgânicos (NEYENS, BAEYENS, 2003).

Apesar disso, o peróxido de hidrogênio utilizado nesse processo apresenta a desvantagem de poder causar queimadura química e irritação. Outra implicação é que ao término da reação ocorre a formação de um lodo residual, composto por hidróxido de ferro, que também demanda tratamento adicional para disposição final deste (ALATON *et al.*, 2009).

2.3.2 Processo foto-Fenton

Muitos compostos e seus respectivos intermediários apresentam foto-dissociação numa região de comprimento de onda entre 175 a 380 nm, a qual compreende parte da região espectral ultravioleta, conforme FIGURA 2.4. Além disso, sabe-se que próximo ao comprimento de onda de 250 nm, a maior parte dos compostos orgânicos absorvem luz UV (CHEN *et al.*, 2004).

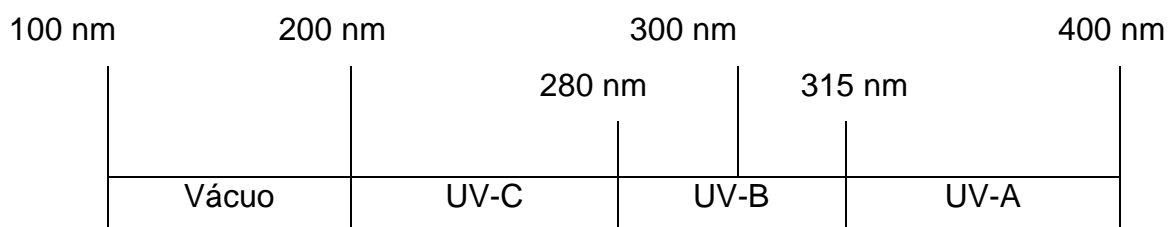


FIGURA 2.4 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO DA REGIÃO ULTRAVIOLETA

Os fótons gerados no comprimento de onda ultravioleta são essenciais para provocar a fotodegradação catalítica, em especial, acelerando a reação química pela geração de radical hidroxila. No caso da utilização do reagente Fenton combinado

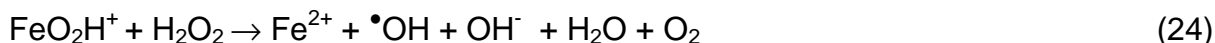
com irradiação ultravioleta, a eficiência da oxidação dos compostos é aumentada, principalmente quando adiciona-se na reação um comprimento de onda maior que 300 nm (TANG, 2003; POYATOS *et al.*, 2010). Este aumento da eficiência se deve a regeneração do catalisador, sem interromper o ciclo catalítico do processo Fenton, devido à formação de complexos de Fe^{3+} estáveis, além da formação de maior quantidade de radicais hidroxila (WHITE, 2010; LEWINSKY, 2007).

Durante a reação foto-Fenton o radical hidroxila é produzido em três diferentes etapas: reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, na reação dos íons férricos com o peróxido de hidrogênio e na fotólise do peróxido de hidrogênio. Na sequência são descritas as diferentes etapas (RABEK, 1995; WHITE, 2010).

1 Mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons ferrosos Fe^{2+} :



2 Mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons férricos Fe^{3+} , formados nas Equações 18 e 21:



Estas reações em cadeia prosseguem até a completa decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, conforme indicado na sequência:



3 Mecanismo de fotólise do peróxido de hidrogênio, na região de 200-300 nm, para a formação de radicais hidroxila:



Em uma reação secundária, ocorre a formação do hidroperoxi:



A fotólise do peróxido de hidrogênio tem como principais produtos formados a água e o oxigênio, os quais são formados nas reações de terminação:



Entretanto as reações de terminação do HO^\bullet e HO_2^\bullet também produzem peróxido de hidrogênio:



O oxigênio gerado não reage com os radicais hidroxila e hidroperoxi (HO^\bullet , HO_2^\bullet).

Em relação às limitações dos processos oxidativos avançados, tem-se a formação de produtos intermediários tóxicos (RAY *et al.*, 2004), entretanto o processo Fenton associado com irradiação UV, permite que ocorra a completa mineralização dos compostos que estão sendo degradados, para dióxido de carbono e água, inclusive de sub-produtos como ácidos oxálico e acético (LEWINSKY, 2007; VOGELPOHL, 2007). Outra desvantagem é que é necessário o controle de pH entre 2,6 e 3,0 para garantir a melhor performance do sistema (POYATOS *et al.*, 2010).

Considerando os aspectos positivos do sistema foto-Fenton, pode-se citar redução, ou até não formação de lodo, o qual é característico do processo Fenton, redução no tamanho do reator visto que a velocidade de reação é expressiva (POYATOS *et al.*, 2010) e condução do processo em temperatura e pressão

ambiente e em fase homogênea. Além disso, dentre os reagentes utilizados o ferro é um componente abundante e não tóxico, o peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio e ambientalmente seguro, desde que esteja diluído (ORTIZ, 2006).

2.3.3 Ozonização

O ozônio é um gás instável que é obtido a partir da dissociação de moléculas de oxigênio formando oxigênio atômico e subsequentemente colide com outra molécula de oxigênio. A estabilidade do ozônio é maior no ar do que na água. A meia-vida residual do ozônio na água pode variar muito, de 8 minutos até 14 horas dependendo da concentração de fosfatos e carbonatos na água. Na ausência de fosfatos e carbonatos e em pH 7 foi encontrado um tempo de meia-vida de 8 minutos do ozônio (SHAMMAS, WANG, 2005). Comparando-se entre potencial oxidativo do ozônio molecular e radical hidroxila em meio aquoso tem-se uma diferença significativa, respectivamente, 2,07 e 2,80 V, mas em se tratando de tempo de meia-vida, o radical hidroxila possui esta na ordem de micro segundos enquanto que o ozônio tem tempo de meia vida muito maior, entre 20 e 30 minutos quando o sistema reacional está na temperatura de 20 °C (CHITTRAKORN, 2008; WANG, *et al.*, 2005).

O ozônio é um agente altamente reativo com um potencial redox de 2,07 E° V o qual resulta da sua configuração eletrônica. Ele pode estar presente como um híbrido ou em quatro diferentes estruturas de ressonância molecular sendo que isto confere ao ozônio características de um agente eletrofílico, dipolar ou nucleofílico (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009).

Como o ozônio é um gás extremamente instável ele deve ser produzido e utilizado *in situ*. Sua produção pode ser via eletrólise, reação fotoquímica, reação radioquímica ou por descarga elétrica (efeito corona) em um gás que contém oxigênio, sendo esta última a mais utilizada para tratamento de água e de efluentes (SHAMMAS, WANG, 2005).

O ozônio pode reagir com a maioria de espécies que contém múltiplas ligações (C=C, C=N, N=N, etc.) mas não reage com espécies que contenham ligação funcional simples como C-C, C-O, O-H. O ozônio também reage rapidamente com íons oxidáveis como o S²⁻ para formar oxiânions (SO₃²⁻ e SO₄²⁻) simplesmente por meio de contato entre o ozônio e o íon. Mas todo o mecanismo de reação não

depende exclusivamente da habilidade do ozônio em ganhar elétrons (exceto no caso de simples oxidação de íons), mas da ação prática do ozônio, de como ele reage com os poluentes (GOGATE, PANDIT, 2004). Apesar da limitação que a aplicação do ozônio possui pela alta seletividade de ataque e baixa cinética, ele é excelente para degradar corantes em efluentes (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009; STYLIDI *et al.*, 2003).

A oxidação dos compostos orgânicos dissolvidos em água, tanto ocorre pelo ataque direto do ozônio, quanto pelo ataque indireto do radical livre (CHU, MA, 2000). Caracteristicamente, o ataque direto ocorre em uma faixa de pH ácido, via reação de adição à parte insaturada da molécula e transferência de elétron, conforme mecanismo simplificado apresentado a seguir (KOPRIVANAC, KUSIC, 2007):



A reação direta é atribuída a compostos que contêm ligação do tipo C=C, grupos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S) (ALMEIDA *et al.*, 2004).

O mecanismo indireto de degradação de compostos orgânicos, por ozonização, ocorre em condições básicas, gerando radical hidroxila, pela presença de íons hidroxila na água, representado resumidamente pela seguinte equação (KOPRIVANAC, KUSIC, 2007):

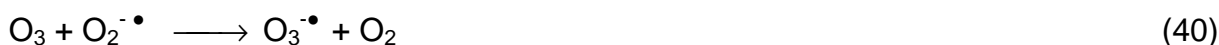


A decomposição do ozônio na água depende da presença de espécies químicas que podem iniciar, promover e/ou inibir a decomposição do ozônio. Os mecanismos de decomposição do ozônio considerados mais representativos e aceitos atualmente são propostos por Tomiyasu e colaboradores (1985) e são descritos na sequência:

1 Reações de iniciação



2 Reações de propagação



3 Reações de terminação



Nas reações 47 e 48 assumiu-se a presença de carbonatos na solução. Os produtos da reação 48 são propostos, mas não são confirmados.

A reação indireta não é seletiva e é capaz de promover um ataque a compostos orgânicos 10^6 - 10^9 vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o H_2O_2 e o próprio ozônio (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Em água, a decomposição do ozônio é muito rápida e forma oxidantes secundários mais reativos do que ele próprio, sendo que o radical hidroxila é o que

se destaca. Este radical hidroxila gerado é menos seletivo que o ozônio, mas tem a vantagem de oxidar os compostos que não foram oxidados pelo ozônio (MASTEN, DAVIES, 1994).

O método de ozonização foi inicialmente utilizado para tratamento de água potável, sendo que a primeira planta a utilizar ozônio foi a de Oudshoorn na Holanda, em 1893. Em Nice na França o primeiro processo de ozonização, para desinfecção de água potável, iniciou em 1907. Hoje na Europa existem mais de 1000 plantas que utilizam a ozonização, em um ou mais pontos do processo de tratamento de água potável. Por outro lado, para sistemas de tratamento de efluentes este método pouco se difundiu devido aos altos custos relativos de operação e manutenção, além de problemas com equipamentos (SHAMMAS, WANG, 2005; MASTEN, DAVIES, 1994).

O processo de ozonização se tornou uma alternativa promissora para remoção de cor devido a algumas particularidades do processo pois não há geração de lodo, remove não só a cor mas reduz compostos orgânicos, exige pouco espaço físico para a instalação na planta de tratamento, como não necessita de reagentes químicos reduz riscos de acidentes na planta com armazenamento destes, é de fácil operação e o ozônio residual é facilmente decomposto em oxigênio e água (OGUZ *et al.*, 2005; CHU, MA, 2000).

Neste contexto, vários estudos vêm sendo realizados para investigar a ozonização como método de degradação de corantes reativos em solução aquosa (CHU, MA, 2000; SHU, HUANG, 1995; PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 1999; CHEN, 2000; PENG, FAN, 2005) e em efluentes industriais (SARASA *et al.*, 1998; MUTHUKUMAR *et al.*, 2004; SEVIMLI, SARIKAYA, 2002). A remoção dos corantes ou diminuição da cor em um efluente se dá basicamente pela ação do ozônio de ataque direto ou indireto no grupo cromóforo formando pequenas moléculas (OGUZ *et al.*, 2005). Tipicamente a ozonização raramente produz a mineralização completa mas forma subprodutos orgânicos como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, tais subprodutos dependem dos precursores orgânicos na água e estes podem ser muito variados (GOTTSCALK *et al.*, 2010).

Para a aplicação de ozônio nos processos de tratamento deve-se inicialmente conhecer a matriz aquosa, pois a natureza dos compostos presente na água vai determinar o grau de reatividade do ozônio. É o caso de grupos funcionais específicos como anéis aromáticos, hidrocarbonos insaturados, etc, que são

suscetíveis ao ataque, enquanto hidrocarbonos saturados, alcoóis, aldeídos, etc, são considerados resistentes ao ataque do ozônio. A carga orgânica presente no efluente, expressa por DQO, também é um fator importante pois para cargas maiores que 300 mg L^{-1} indicam a presença de diferentes compostos em altas concentrações que com o transcorrer da reação tornam-se resistentes a ação do ozônio. Outros fatores que também afetam a eficiência da ozonização são carbonatos (que inibem a ação indireta do ozônio), íons bicarbonato, pH (pH<7 afeta a decomposição do ozônio), temperatura e outros. Em particular o pH, geralmente, possui efeito positivo na remoção de DQO devido a dois fatores: a presença de compostos dissociados que reagem rapidamente com o ozônio (é o caso de fenol ou amina aromática) e ainda pela baixa concentração presente destes compostos no meio que acabam favorecendo a decomposição do ozônio para gerar radicais hidroxila (BELTRÁN, 2003). A eficiência do tratamento com ozônio também é proporcional a eficiência de transferência deste na água, a área de contato interfacial deve ser sempre maximizada e isto pode ser conseguido com a redução do tamanho das bolhas pelo uso de difusores porosos de vidro ou discos porosos (GOGATE, PANDIT, 2004).

A aplicação de processos combinados entre $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são usualmente recomendados para tratamento de efluentes reais, para degradar poluentes individuais ou para a redução da DQO e promover a biodegradabilidade dos efluentes. Estes processos combinados também são capazes de transformar substâncias de alto peso molecular em substâncias oxigenadas de baixo peso molecular e reduzir a toxicidade de compostos recalcitrantes (BELTRÁN, 2003).

Entretanto é fundamental conhecer a composição do efluente para poder prever a reatividade do ozônio e o potencial da aplicação deste, visto que ocorrem inúmeras reações paralelas e que são dependentes da complexidade do efluente. Maiores detalhes quanto a aspectos gerais que envolvem a aplicação do ozônio em efluentes podem ser obtidos na literatura (BELTRÁN, 2005; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; KOPRIVANAC, KUSIC, 2009).

2.3.4 Fotocatálise Heterogênea

O processo de oxidação fotocatalítica heterogênea utiliza semicondutores para promover a mineralização total de grande parte dos poluentes orgânicos, incluindo corantes (KANSAL *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2006; TARIQ, *et al.*, 2008).

Por este processo tem-se um aumento considerável de radicais livres que são gerados na superfície de um semicondutor (GOGATE, PANDIT, 2004). Todo o mecanismo foto-reativo inicia quando um semicondutor do tipo calcogênico (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 etc, ou sulfurosos como CdS , ZnS etc.) recebe fótons por radiação em um determinado comprimento de onda, cuja energia é igual ou maior que a separação energética existente entre a banda de valência e a banda de condução (VAZQUEZ, 2002) e esta energia é absorvida pela superfície do semicondutor (BELTRÁN, 2005).

Com a absorção de um fóton de energia ($\lambda < 390 \text{ nm}$), cria-se um estado ativado pela geração de um par elétron/lacuna. Essa energia absorvida pelo semicondutor deve ser suficiente para que um elétron, que está situado na banda de valência, passe para a banda de condução (e_{bc}^-), deixando uma vaga de elétron ou “lacuna” na banda de valência (h_{bv}^+) (DEMEESTERE *et al.*, 2007). A diferença de energia existente entre as bandas de valência e de condução é conhecida como “band gap”, conforme FIGURA 2.5.

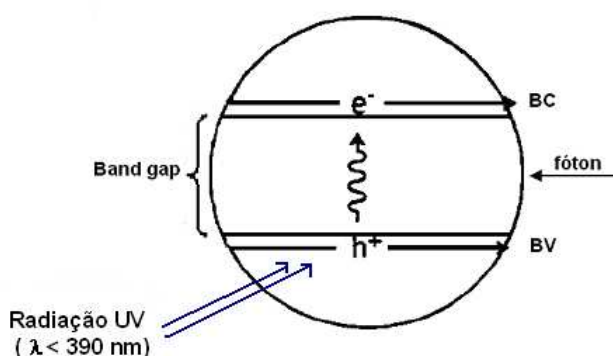
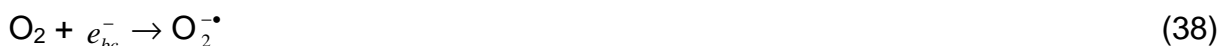


FIGURA 2.5 – ILUSTRAÇÃO DA FOTOEXCITAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR. ADAPTADO DE HOFFMANN ET AL (1995)

Se a separação das cargas é mantida, o elétron e a lacuna podem migrar para a superfície do catalisador para participar de reação redox com as espécies adsorvidas. A geração de radical hidroxila ocorre com a reação entre h_{bv}^+ com H_2O

ou OH^- , enquanto que a reação entre e_{bc}^- e oxigênio gera o ânion radical superóxido que produz mais radical hidroxila (DEMEESTERE *et al.*, 2007). Essas reações estão indicadas na sequência (HOFFMANN *et al.*, 1995; TARIQ *et al.*, 2008).



Por convenção é aceito que a oxidação de corantes em solução ocorre pela ação dos radicais hidroxila na superfície do semiconductor, sendo que a uma distância de aproximadamente 500 μm da superfície do TiO_2 é possível ocorrer a degradação fotocatalítica (GENÇ, 2004).

Algumas características do semiconductor como área superficial e sítios ativos favorecem a adsorção dos poluentes, controlando dessa forma a taxa de degradação destes. Dentre os fotocatalizadores que se destacam, o TiO_2 é o mais utilizado nos estudos e o que apresenta melhores rendimentos (GOGATE, PANDIT; 2004). O catalisador Degussa (Evonik) P-25, constituído por 80 % de anatase, apresenta uma área superficial de aproximadamente 50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, sendo a forma de TiO_2 usada pela comunidade científica, principalmente por ser de baixo custo, não-tóxico, foto-estável e estável em qualquer pH (VAZQUEZ, 2002).

Além disso, a grande vantagem da oxidação fotocatalítica heterogênea é a flexibilidade de poder empregar luz UV ou solar (dependendo do tipo de semiconductor) e a temperatura de trabalho é ambiente, gerando economia com suprimento energético.

O TiO_2 pode ser utilizado em duas formas: em pó ou imobilizado em um suporte. O uso do catalisador na forma pó é muito comum, sendo que sua dispersão na fase líquida pode ser por agitação magnética ou mecânica e sonicação em baixa frequência. Também é usual manter aeração da solução para prevenir a recombinação da carga elétron/lacuna, favorecendo também a dispersão desta solução. Entretanto, o uso destes mecanismos não impede que ocorra um baixo rendimento na irradiação devido à opacidade formada na solução (GOGATE, PANDIT, 2004).

Além disso, dois inconvenientes são apontados com o uso do semicondutor TiO_2 em pó, a recuperação deste após a reação, e a sua deposição na superfície da fonte de irradiação UV (GOGATE, PANDIT, 2004).

No contexto do uso desse processo em escala industrial a presença de íons pode afetar o processo de degradação via adsorção dos contaminantes, pela reação entre íons e radical hidroxila e ainda a absorção da luz UV (GOGATE, PANDIT, 2004).

Entretanto, como alternativa para evitar a recuperação do semicondutor da solução é o uso de foto-catalisador suportado.

No âmbito do tratamento de efluentes, principalmente, para remoção de corantes e outras substâncias orgânicas e inorgânicas, esse sistema vem sendo bastante estudado e difundido (TARIQ *et al.*, 2008, PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; GOGATE, PANDIT, 2004; KANSAL *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2006). E o principal atrativo deste sistema é que os fotocatalisadores são amplamente disponíveis, com baixo custo, não são tóxicos, possuem estabilidade química estável e não prejudicam o meio ambiente (STYLIDI *et al.*, 2003).

2.4 ASSOCIAÇÃO DE PROCESOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COM SISTEMAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE BALAS

Uma indústria de balas gera diariamente cerca de 120 m^3 de efluentes, os quais apresentam em sua constituição concentração de matéria orgânica, medida como demanda química de oxigênio, a qual pode variar de uma ampla faixa chegando a 40.000 mg L^{-1} , além de corantes sintéticos, dentre outros compostos resultantes de seu processo produtivo.

Verifica-se portanto, que esses efluentes apresentam características que tornam difícil o seu tratamento por meio de processos convencionais de tratamento, uma vez que podem ser pouco biodegradáveis, o que evidencia a necessidade da busca por processos alternativos, que possam remover ou ainda, reduzir a concentração dos poluentes característicos dos efluentes da indústria de balas.

Não obstante a essas constatações, verifica-se que via de regra, esses efluentes são tratados por processos físicos e biológicos, que removem basicamente

sólidos em suspensão e dissolvidos, processos estes não eficientes para a remoção de corantes e de outros compostos recalcitrantes.

De acordo com Papic *et al.* (2006) os processos convencionais, muito dificilmente removerão os corantes presentes em efluentes, sobretudo devida a presença das ligações azo, desses componentes, e de grupos sulfonados presentes na molécula, características estas que limitam a biodegradabilidade dos efluentes gerados em indústria de balas.

Dessa forma, a identificação de processos que consigam suprir essas deficiências de tratamento é bastante importante, não só a sua aplicação isolada, como também a sua associação com processos convencionais de tratamento.

Especificamente para tratamento de efluentes gerados em indústria de balas, não há literatura registros de utilização de processos alternativos, no entanto, a aplicação dos processos oxidativos avançados, de forma isolada, ou em associação com processos convencionais, pode ser extremamente interessante, uma vez que esses processos são reconhecidamente eficientes na remoção de inúmeros substratos inorgânicos e de compostos recalcitrantes, conforme pode ser vistos nos trabalhos de KOPRIVANAC, KUSIC (2009); GOGATE, PANDIT (2004), dentre outros. Há de se tomar cuidado, no entanto, com os custos operacionais do processo.

O principal objetivo da associação dos processos oxidativos avançados com os processos convencionais, é a modificação da estrutura dos poluentes refratários pelos POA, os transformando em produtos com menor toxicidade, e de fácil biodegradação. Facilitando dessa forma, o tratamento subsequente destes compostos por processos biológicos.

O desenvolvimento do presente trabalho levou em consideração essas premissas, verificando a possibilidade de associação de processos oxidativos avançados, como parte de um pré ou pós-tratamento, com processos convencionais, para garantir uma maior eficiência na remoção, ou redução da concentração dos poluentes presentes no efluente gerado em indústria de balas e também verificar a degradabilidade de um corante alimentício.

3 - OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal do trabalho é o estudo da aplicabilidade dos processos oxidativos avançados: Fenton, foto-Fenton, Fotocatálise Heterogênea e Ozonização na degradação do corante alimentício Ponceau 4R e no tratamento de um efluente de indústria de balas de forma isolada, verificando a possibilidade de implementação dos processos oxidativos como parte integrante de um sistema combinado de tratamento.

3.2 Objetivos específicos

Avaliar a eficiência dos processos Fenton, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea e ozonização na degradação do corante alimentício Ponceau 4R em solução aquosa.

Monitorar a descoloração da solução sintética por meio de controle analítico espectral e determinação de Carbono Orgânico Total para verificar o grau de mineralização obtida pela degradação do corante.

Avaliar a eficiência da aplicação dos processos Fenton, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea e ozonização na oxidação da carga orgânica do efluente de indústria de balas, pela determinação de Demanda Química de Oxigênio, nas condições adotadas para esta pesquisa.

4 - MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, inicialmente são apresentados os reagentes, instrumentos de laboratório e equipamentos envolvidos nos ensaios. Na sequência são descritas as metodologias utilizadas para avaliar a cinética de degradação do corante, bem como a mineralização deste e a eficiência dos tratamentos na remoção de matéria orgânica do efluente.

Optou-se por iniciar os estudos com os processos foto-Fenton e Fenton devido à disponibilidade de equipamentos e reagentes para realizar os experimentos. Os processos de ozonização e fotocatalise heterogênea, foram realizados na sequência.

4.1 Padrão e Reagentes

A amostra do corante alimentício Ponceau 4R (FIGURA 5.1), Food Red-7, $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$, com massa molecular de $604,46 \text{ g mol}^{-1}$, utilizado no estudo foi doado pela empresa Saporiti do Brasil, com referência do produto 2611-82-7. Os demais reagentes utilizados como ácidos, bases e sais foram de grau analítico PA.

Nos experimentos utilizando corante a solução sintética era preparada diariamente com água destilada, sempre mantendo a concentração do corante em 60 mg L^{-1} . Adotou-se esta concentração de corante em função de resultados de estudos anteriores, desenvolvidos por Lucas e Peres (2006), que demonstraram que alta concentração inicial de corante afeta a eficiência da reação, além de interferir na penetração de fótons, quando são utilizados processos com incidência de radiação ultravioleta.

No processo de fotocatalise heterogênea foi utilizado o semicondutor TiO_2 (Degussa - Evonik P25 - 75% anatase / 25 % rutilo, com área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) da forma como recebida pelo fornecedor, trabalhando com ele em suspensão na solução sintética.

4.2 Descrição dos equipamentos e materiais

Os seguintes equipamentos foram utilizados nos ensaios experimentais:

Espectrofotômetro Shimadzu (2410 PC), utilizando-se o software UVPC v.3.91 (Shimadzu) e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Balança analítica digital Bioprecisa FA2104N ($\pm 0,0001$).

Espectrofotômetro UV 1100 da Pró-Análise.

Espectrofotômetro HACH modelo DR 2010, no comprimento de onda de 455 nm e resultados expressos em mg de PtCo L⁻¹ para análise da cor aparente.

Para determinar a Demanda Química de Oxigênio utilizou-se um bloco digestor COD-REACTOR HACH e outro da marca POLICONTROL.

A determinação de Carbono Orgânico Total foi realizada utilizando analisador Shimadzu TOC-VCPH.

Agitador magnético (modelo 114, Nova Ética); medidor de pH (Thermo Scientific Orion 2 Star pH Benchtop); bomba peristáltica (modelo Pump drive PD 5002 – Heidolph); lâmpada ultravioleta de 15 W (TUV 15W G15T8 UVC LONG LIFE, Hg LAMP, PHILIPS) e $\lambda = 380$ nm, com 43,5 cm de comprimento; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W (HPL-N base E27, PHILIPS), sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação UVC) ou vidro Pyrex (radiação UVA); membrana de acetato de celulose (Milipore, 0,45 μm) para filtragem das amostras; concentrador de oxigênio molecular (Millenium Respiratronics); gerador de ozônio (Oxiclean Soluções Ambientais).

4.3 Métodos Analíticos

A eficiência dos métodos de oxidação utilizados para a degradação do corante e o tratamento do efluente foi determinada pelo controle analítico listado a seguir.

4.3.1. Análise espectrofotométrica

Para verificar a descoloração do corante em solução aquosa durante os processos oxidativos utilizados, espectros de absorção UV-Vis foram obtidos no comprimento de onda de máxima absorção do corante Ponceau 4R que é a 508 nm

em um espectrofotômetro Shimadzu (2410 PC), utilizando-se o software UVPC v.3.91 (Shimadzu) e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, e em um segundo espectrofotômetro HACH Lange, modelo DR 5000. Como a estrutura do corante é composta por um sistema conjugado de duplas ligações (N=N), o qual é o responsável por indicar o comprimento de onda de máxima absorção, além de possuir estruturas aromáticas, conforme ocorre a quebra da ligação azo, conseqüentemente obtêm-se a diminuição na absorbância da solução sintética e com isso calcula-se a concentração do corante durante o período reacional.

4.3.2. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995), fundamentada em um processo de digestão em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. A medida de DQO baseia-se na quantidade de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) remanescente após a oxidação da matéria orgânica, sendo que a reação ocorre em condições de acidez controlada (H_2SO_4) e com a ação do catalizador sulfato de prata (Ag_2SO_4) em altas temperaturas (150°C) por 120 minutos. Curvas analíticas compreendendo uma faixa de concentração de oxigênio de 50 a 600 mg L⁻¹ foram feitas sempre que eram preparadas novas soluções de reagente.

4.3.3. Determinação da concentração de Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação de carbono orgânico total foi realizada em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, com leitura em triplicata das amostras, seguindo-se a metodologia padrão ISO 8245 (1999). Esta análise determina o Carbono Total (CT) e o Carbono Inorgânico Total (CIT). O COT é a diferença entre o CT e CIT das amostras. Esta determinação indica o grau de mineralização dos compostos presentes em uma solução. Esta técnica fundamenta-se na oxidação catalítica de compostos orgânicos a elevadas temperaturas (tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina) e na determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Para o teor de carbono orgânico foi elaborada uma curva analítica, a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5 a 200 mg L⁻¹. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão

misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , na faixa compreendida entre 5 e 200 mg L^{-1} . O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 2%, enquanto que o limite de quantificação foi de 5 mg L^{-1} de carbono orgânico.

4.3.4. Determinação da concentração de Ferro (II) e Fe (III)

As determinações de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas *via* espectrofotômetro UV-Vis, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e o-fenantrolina, conforme metodologia da APHA- 3500 (1995). O teor de Fe^{+2} é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe^{3+} é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações são determinadas a partir de uma curva analítica, elaborada com sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$.

4.3.5. Determinação da concentração de H_2O_2

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada por espectrofotometria, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (SILVA, 2004). Neste procedimento o peróxido de hidrogênio reage com íon vanadato em meio ácido, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram preparadas com uma série de soluções padrões chegando a uma concentração máxima de 150 mg L^{-1} de H_2O_2 .

4.3.6. Determinação da cor aparente

A análise da cor aparente foi realizada fazendo-se leitura direta das alíquotas, amostradas durante o experimento, em um espectrofotômetro HACH modelo DR 2010, no comprimento de onda de 455 nm e os resultados são expressos em mg de PtCo L^{-1} que são determinados a partir de comparações com soluções padrões mistas de cloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto. Essa leitura inclui a cor dos materiais dissolvidos e em suspensão.

4.4. Curva analítica da solução sintética contendo Ponceau 4R

Para a obtenção da curva analítica utilizada na quantificação do corante Ponceau 4R partiu-se de uma solução inicial de 0,0255 g de corante em 1 L de água destilada em pH de 5,85. A partir desta solução estoque foram preparadas as seguintes concentrações: 0,02 mg mL⁻¹; 0,015 mg mL⁻¹; 0,01 mg mL⁻¹, 0,005 mg mL⁻¹, 0,002 mg mL⁻¹ 0,001 mg mL⁻¹. Cada solução preparada foi medida em triplicata no espectrofotômetro à 508 nm.

4.5. Procedimentos para caracterização e estudos de tratabilidade do corante e efluente

O presente trabalho foi conduzido de forma a realizar os tratamentos oxidativos: Fenton, foto-Fenton, Fotocatálise Heterogênea e Ozonização inicialmente na degradação do corante alimentício Ponceau 4R em solução aquosa, ou seja, em um efluente sintético com o propósito de adquirir conhecimento e prática das metodologias analíticas adotadas para avaliar a cinética de degradação do corante bem como o consumo e comportamento dos reagentes durante os tratamentos. Esta etapa também foi importante, pois permitiu otimizar os tratamentos de acordo com cada sistema operacional e experimental. Em uma segunda etapa, foi realizado então o tratamento de um efluente de indústria de balas com os processos oxidativos acima citados. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura e pressão ambiente por um tempo de reação de 2 horas.

O efluente utilizado nos experimentos foi coletado diretamente na entrada do tanque de equalização da estação de tratamento de efluente da indústria e armazenado em recipiente plástico sob refrigeração. Tal efluente não havia passado por nenhuma etapa de tratamento sendo denominado então como efluente bruto. Algumas horas antes da realização dos experimentos com os processos oxidativos eram descongeladas amostras em volume suficiente para realizar cada ensaio. Além disso, amostras deste efluente congelado foram também utilizadas para caracterização físico-química, a qual foi realizada no CEPPA – Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, anexo à UFPR.

Basicamente este efluente é resultante da descarga de água vinda da caldeira, sistema de resfriamento e da água utilizada para limpeza em geral, não

está incluso a água de esgoto doméstico. Este efluente apresenta um valor de DQO 40 vezes maior do que permitido pela legislação como padrão para lançamento (ver capítulo 2.2.1). Os corantes utilizados na fabricação de balas e que podem estar presentes no efluente são azul brilhante, tartrazina e vermelho allura. Estima-se que para a fabricação de balas duras o consumo de água por tonelada de produto é de 315 kg de água. Para fabricar bala mastigável o consumo de água por tonelada de produto é de 166 kg. Além da fabricação da bala dura e mastigável a produção também inclui pirulito e chicle plets.

4.5.1 Descrição dos reatores e metodologia utilizada nos ensaios de oxidação do corante e do efluente

4.5.1.1 Processo foto-Fenton

Como indicado na FIGURA 4.1, o sistema reacional consistiu de um foto-reator, bomba peristáltica e vaso de mistura com agitação, com capacidade de 500 mL. No reator fotoquímico, o efluente circulou através de um tubo de vidro em espiral de 9,0 mm de diâmetro e capacidade volumétrica de aproximadamente 40 mL que circunda uma lâmpada UV (15 W) de 43,5 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro. A lâmpada UV e o reator de vidro ficam fixos dentro de uma câmara de inox para evitar propagação de radiação ultravioleta. O pH da solução reacional para o corante e efluente foi ajustado, adicionando ácido sulfúrico concentrado, para nível menor ou igual a 3, assim como consta na literatura (PAPIC *et al.*, 2006 ; POYATOS *et al.*, 2010).

Com o auxílio da bomba peristáltica que promovia o fluxo de passagem da solução de trabalho saindo do vaso de mistura e passando pelo reator de vidro em espiral que circunda a lâmpada UV, manteve-se um fluxo suficiente para manter a solução em exposição à luz ultravioleta por um tempo de 1 minuto.

Em todos os experimentos com o efluente bruto trabalhou-se com uma diluição de 1:5, com 100 mL de efluente e 400 mL de água destilada, para partir de uma solução com uma carga orgânica menor visto que a solução do efluente a ser tratada não passou por nenhum processo de remoção física de contaminantes e que a mesma continha toda a matéria sólida em suspensão e dissolvida. Esta diluição

também foi necessária, pois não foi possível filtrar o efluente bruto com a membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm.

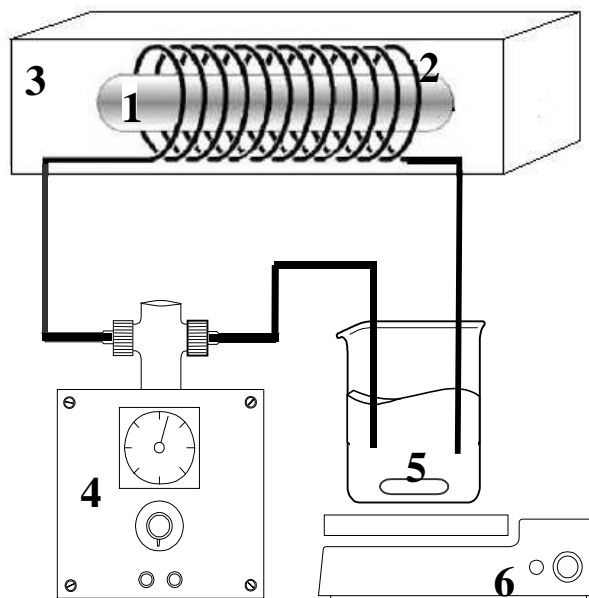


FIGURA 4.1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA LÂMPADA UV (1), REATOR EM ESPIRAL DE VIDRO, (2), CÂMARA DE INOX (3), BOMBA PERISTÁLTICA (4), VASO DE MISTURA E BARRA MAGNÉTICA (5) E AGITADOR MAGNÉTICO (6).

4.5.1.1.1 Planejamento fatorial do processo foto-Fenton

Técnicas quimiométricas auxiliam tanto no desenvolvimento de métodos analíticos quanto no planejamento e na avaliação dos resultados experimentais e, dentre estas técnicas, o planejamento fatorial é utilizado com frequência na otimização de procedimentos analíticos (SOYLAK *et al.*, 2005).

Desta forma, para investigar a influência dos reagentes peróxido de hidrogênio e ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), como fator determinante do poder oxidativo sobre a estrutura do corante Ponceau 4R, delineou-se um planejamento fatorial 2^2 , com variação em dois níveis do peróxido de hidrogênio e do ferro, com repetição em triplicata no ponto central para a estimativa do erro experimental (NETO *et al.*, 2007), conforme TABELA 4.2. Tais níveis de variação de parâmetro foram selecionados em função de resultados obtidos por Souza (2004) para degradação de corantes por processo Fenton.

Como a eficiência do processo é determinada pela condição de pH igual a 3 da solução, optou-se por não incluir o pH como parâmetro de estudo nesta investigação.

Estes ensaios preliminares foram conduzidos por um tempo de reação de 5 minutos, pois devido à eficiência do processo após este período não havia mais coloração na solução sintética, com concentração inicial de 90 mg L^{-1} e os resultados foram expressos na forma de porcentagem de corante degradado.

TABELA 4.2 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 DO SISTEMA FOTO-FENTON PARA O EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R, pH 3,0 DURANTE 5 MINUTOS DE TRATAMENTO

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
H_2O_2	50 mg L^{-1}	100 mg L^{-1}	150 mg L^{-1}
Fe^{+2}	5 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	H_2O_2	Fe^{+2}	
1	-	-	
2	-	+	
3	+	-	
4	+	+	
5	•	•	
6	•	•	
7	•	•	

4.5.1.2 Processo Fenton

O sistema reacional consiste de um reator de vidro, barra magnética e agitador magnético conforme FIGURA 4.2. O volume reacional utilizado nos experimentos para a solução sintética de corante e de efluente foi de 500 mL. Antes de iniciar todos os ensaios fez-se o ajuste do pH das soluções de trabalho para ser igual a 3, com adição de ácido sulfúrico. Para que se tenha alta eficiência do processo de oxidação com o reagente Fenton, é imprescindível iniciar a reação com o pH em nível bem próximo a 3, pois além de favorecer a decomposição do H_2O_2 pela ação do Fe^{2+} aumentando a produção do radical hidroxila, evita-se que ocorra a precipitação de íon férrico (NEYENS, BAEYENS, 2003; WALLING, 1975).

Em todos os experimentos com efluente bruto trabalhou-se com uma diluição de 1:5, com 100 mL de efluente e 400 mL de água destilada, pelos mesmos motivos descritos no item 4.5.1.1.

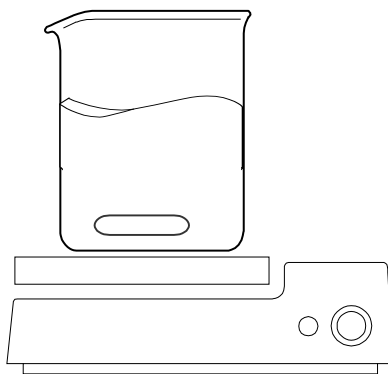


FIGURA 4.2 – ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL PARA TRATAMENTO COM O REATIVO DE FENTON

4.5.1.3 Processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2

Os estudos de oxidação fotocatalítica para degradação do corante e do tratamento do efluente foram feitos em um reator de vidro com capacidade de 250 mL, com sistema de camisa de água para manter a solução em temperatura ambiente durante os ensaios e com agitação magnética para manter o semicondutor TiO_2 em suspensão na solução (FIGURA 4.3). A radiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (UVC) ou vidro Pyrex (UVA) e fixada no centro do reator. Todo este aparato estava montado dentro de uma câmara para evitar dissipação de radiação.

O volume das soluções de corante e efluente utilizadas neste processo foi de 200 mL, e os valores de pH e a quantidade de semicondutor (TiO_2) foram otimizados para a realização dos ensaios de fotocatalise. O pH das soluções de corante e do efluente foi ajustado utilizando ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Como o volume reacional é relativamente pequeno, por ser um reator de bancada, optou-se por trabalhar com o semicondutor em suspensão e não com ele imobilizado, visto que as quantidades necessárias de catalizador para realização de cada batelada são muito pequenas. A concentração de catalizador utilizada nos ensaios não pode ser muito alta pois quantidades excessivas prejudicam a passagem da luz na solução de trabalho, diminuindo a eficiência do sistema. Todas as amostras retiradas do reator durante os experimentos foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 μm) e só então submetidas às análises.

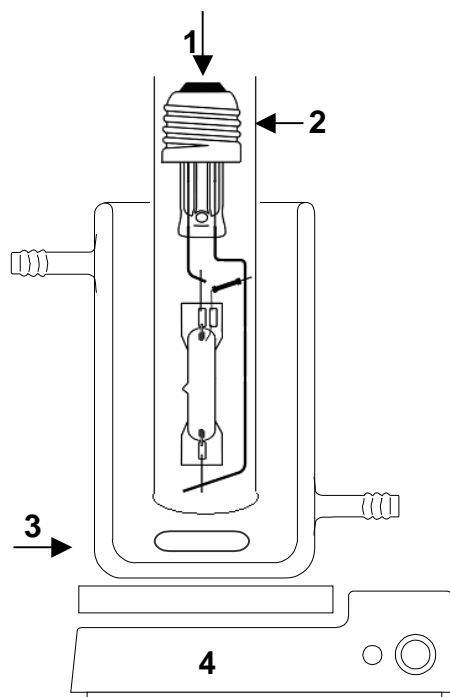


FIGURA 4.3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO FOTOREATOR: LÂMPADA UV 125 W (1), BULBO PROTETOR (2), REATOR ENCAMISADO E BARRA MAGNÉTICA (3) E AGITADOR MAGNÉTICO (4).

Em todos os experimentos com efluente trabalhou-se com uma diluição de 1:5, com 40 mL de efluente e 160 mL de água destilada, pelos mesmos motivos descritos no item 4.5.1.1.

4.5.1.3.1 Planejamento fatorial do processo fotocatalítico

A capacidade de degradação dos processos fotocatalíticos depende de algumas variáveis operacionais, dentre as que se destacam são o pH e a concentração do semicondutor. Para avaliar o efeito destas variáveis na degradação do corante Ponceau 4R foi realizado um planejamento fatorial de experimentos 2^2 , com variação em dois níveis de pH e de massa do semicondutor, com repetição em triplicata no ponto central para a estimativa do erro experimental (NETO *et al.*, 2007), conforme TABELA 4.3.

Tais níveis de variação de parâmetro foram selecionados em função de resultados obtidos por Tiburtius (2004). Como a influência de cada variável é estudada entre dois limites, a representação geométrica corresponde a um planejamento fatorial 2^2 , o qual foi acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata.

Estes ensaios de degradação do corante foram conduzidos por um tempo de 30 minutos, pois após este período não havia mais coloração na solução sintética.

TABELA 4.3 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 EM SUSPENSÃO.

Variável	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
pH	4	6	8
Massa TiO_2 (mg 200 mL ⁻¹)	50	75	100
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	pH	Massa TiO_2	
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	
5	•	•	
6	•	•	
7	•	•	

4.5.1.4 Processo de ozonização

O sistema reacional, conforme mostra a FIGURA 4.4, consistiu de um concentrador de oxigênio molecular com vazão de 240 L h⁻¹, um gerador de ozônio por efeito corona, com produção de 4,18 g h⁻¹ e um reator em acrílico com diâmetro de 0,14 m e altura de 1,0 m, com borbulhamento de ozônio por meio de difusores porosos em vidro. Em todos os experimentos foi utilizado volume reacional de 5000 mL. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente.

O pH da solução sintética de corante não foi ajustado para nenhuma faixa específica, trabalhou-se com pH 5,85 que é o pH da água destilada. Enquanto que os experimentos com o efluente foram realizados em diferentes pH: 4,7 que é o pH do efluente bruto e 11,0. Nos experimentos com o efluente não foi feita a diluição com água destilada, visto que neste mesmo reator diversos efluentes brutos, inclusive lixiviado de aterro sanitário, foram submetidos a tratamento por ozonização sem serem previamente diluídos e os mesmos promoveram uma eficiência de remoção de DQO maior que 80% (PEDROSO, 2012).

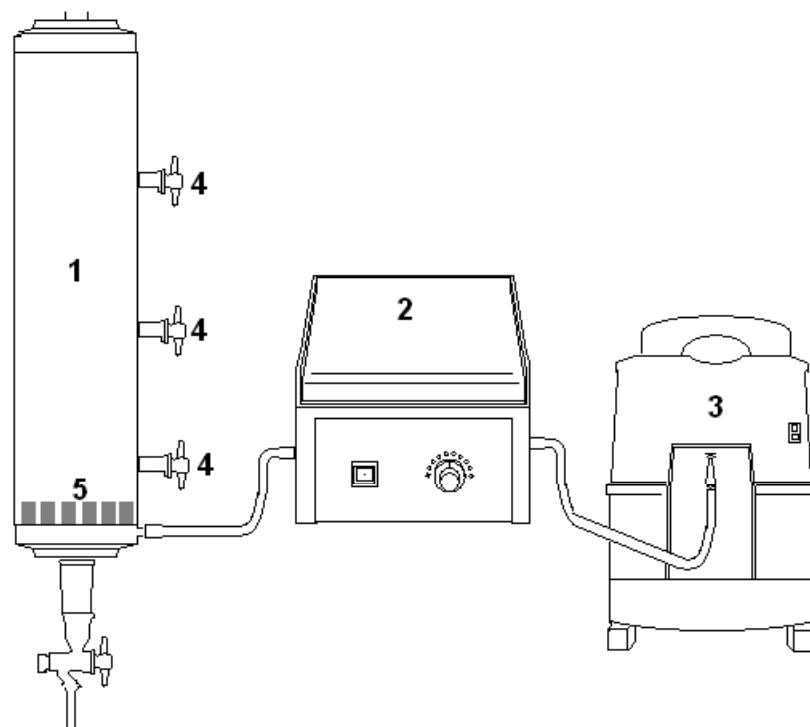


FIGURA 4.4 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO: REATOR EM ACRÍLICO (1), GERADOR DE OZÔNIO (2), CONCENTRADOR DE OXIGÊNIO MOLECULAR (3), COLETORES DE AMOSTRA (4) E DISPERORES DE GÁS (5).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo os resultados são apresentados e discutidos na mesma sequência em que os diferentes processos de oxidação foram reportados no capítulo anterior. Para os ensaios com o efluente sintético contendo o corante Ponceau 4R iniciou-se pelo planejamento fatorial nos processos foto-Fenton e fotocatalise para realizar a otimização dos parâmetros H_2O_2 e Fe^{+2} , pH e TiO_2 , respectivamente. Os experimentos feitos com o efluente de indústria de balas foram realizados na seguinte sequência, inicialmente fez-se o tratamento com o processo Fenton, depois foto-Fenton, seguido de fotocatalise e ozonização.

A validação da técnica analítica de detecção e quantificação do Ponceau 4R é inicialmente apresentada.

5.1 Validação Espectrofotométrica

Para a técnica de quantificação do corante em solução aquosa empregada neste estudo, medidas do espectro de absorção de luz UV-Vis do corante foram necessárias. Neste sentido, fez-se inicialmente uma varredura do espectro de absorbância de uma solução contendo o corante no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 700 nm. Essa informação é fundamental para corroborar evidências experimentais reportadas na literatura que atestam absorbância máxima do Ponceau 4R a 508 nm (SADIK *et al.*, 2007; ALTINOZ, TOPTAN, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2010).

Uma análise rápida dos resultados apresentados na FIGURA 5.1 prontamente evidencia uma máxima absorbância do Ponceau 4R a 508 nm. Em função deste resultado todas as análises quantitativas do Ponceau 4R em solução aquosa foram monitoradas espectrofotometricamente pela medida de sua absorbância máxima de $\lambda_{\text{máx}} = 508 \text{ nm}$ em diferentes intervalos de tempo.

O espectro de absorção na região visível do Ponceau 4R em solução aquosa mostra a principal banda de absorção (λ máximo) a 508 nm que é atribuída ao grupo cromóforo azo ($\text{N}=\text{N}$) deste corante e também mostra bandas secundárias que podem ser atribuídas a anéis aromáticos ligados ao grupo azo (EL-DESOKY, *et al.*, 2010; SNEHALATHA *et al.*, 2009).

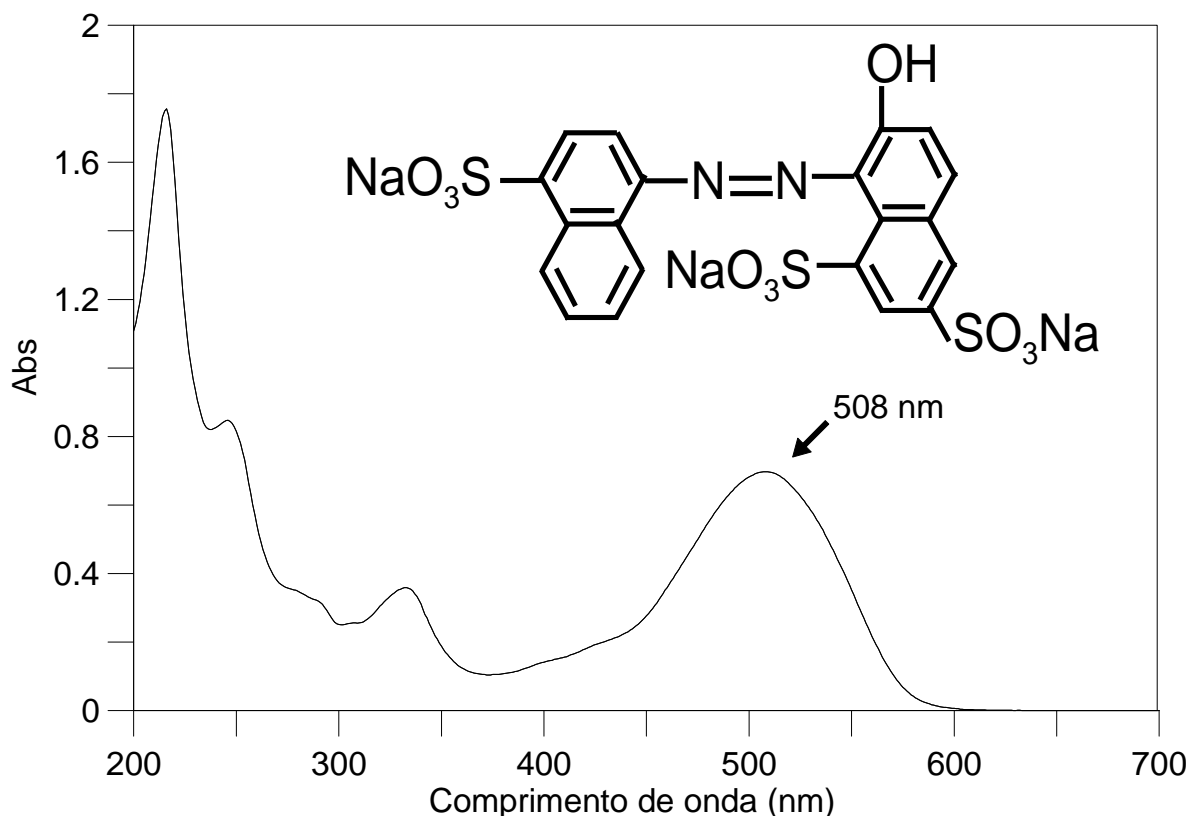


FIGURA 5.1 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO MOLECULAR UV-VIS DO CORANTE PONCEAU 4R, NA CONCENTRAÇÃO DE 60 mg L⁻¹ EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Definido o comprimento de onda de máxima absorbância do corante, a curva analítica (FIGURA 5.2), construída conforme metodologia apresentada no item 4.4, foi obtida utilizando o espectrofotômetro UV 1100.

Neste caso foi observada uma relação linear entre a concentração e a absorbância (FIGURA 5.2), tendo o coeficiente de determinação igual a 0,999966, a qual evidencia a correta descrição dos resultados experimentais por meio de um modelo linear $Abs = 32,163 \cdot C + 0,002$, dentre uma faixa que compreende a concentração de 0,001 a 0,02 mg mL⁻¹.

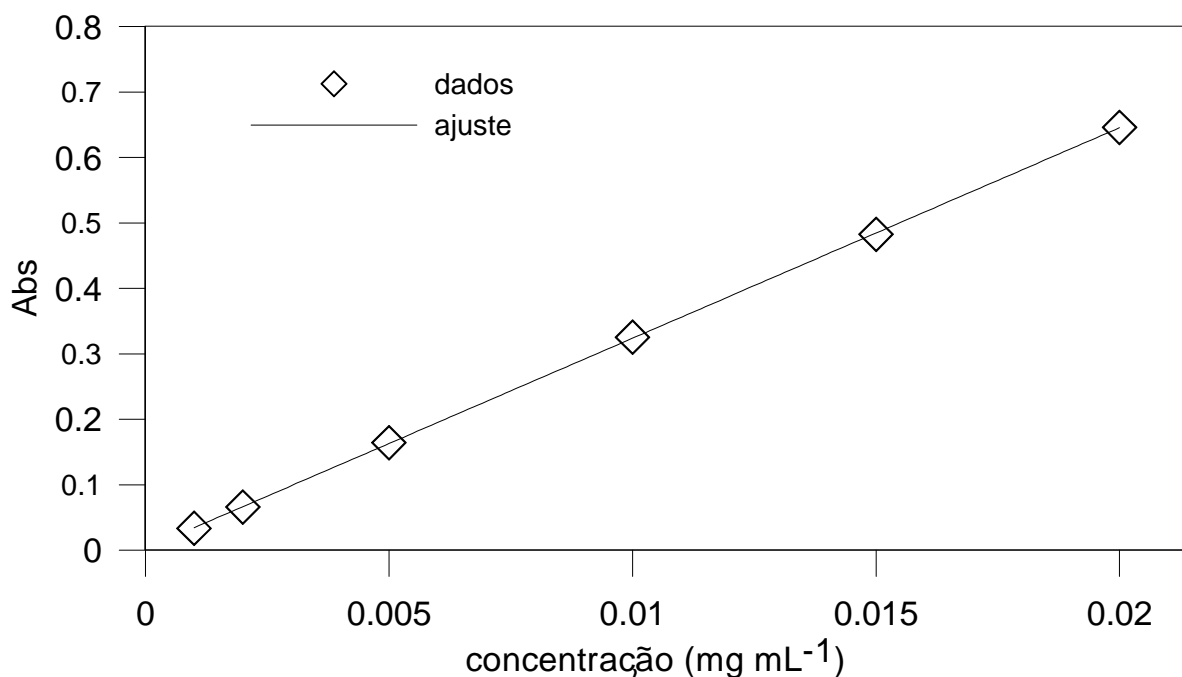


FIGURA 5.2 – CURVA ANALÍTICA DA SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R.

5.2. Resultado do planejamento fatorial do processo foto-Fenton

Antes de iniciar os ensaios do planejamento fatorial fez-se um teste para verificar qual o tempo necessário requerido para a solução sintética perder a coloração vermelha característica, atribuída ao corante, e assim fixar o tempo dos ensaios seguintes. Tendo em vista que neste teste o corante descoloriu com apenas 5 minutos de reação foto-Fenton, todos os ensaios realizados no planejamento fatorial para o processo foto-Fenton foram conduzidos neste tempo. Nestes ensaios foi utilizado o reator de vidro em espiral com capacidade volumétrica de 40 mL, vazão de 236 mL min⁻¹, lâmpada ultravioleta de 15 W e volume de 500 mL de solução sintética em pH 3.

Avaliando-se os valores dos efeitos sobre a descoloração para as variáveis H₂O₂ e Fe⁺², de maneira usual (NETO *et al.*, 2007) a partir do percentual de descoloração (TABELA 5.1), é possível observar que tanto o aumento da concentração do peróxido quanto do íon ferroso provoca um aumento significativo na descoloração do corante.

Uma vez que os valores dos efeitos de 7,1 (positivo) para o peróxido de hidrogênio e 38,2 (positivo) para o Fe⁺², são superiores ao valor do erro

experimental, calculado a partir da triplicata do ponto central (0,12), é possível admitir que ambos parâmetros apresentam efeito significativo, ou seja, o percentual da descoloração da solução sintética é aumentada com o uso de maiores concentrações dos reagentes Fe^{+2} e H_2O_2 .

De acordo com as informações contidas na TABELA 5.1, a única diferença entre os ensaios 1 e 2 está representada pela modificação da concentração de Fe^{+2} . Desta forma, a diferença observada na resposta ($91,27 - 49,8 = 41,47$) indicou que a descoloração aumentou 41,49 % quando a concentração de Fe^{+2} muda do nível inferior (-) para o superior (+), mantendo-se fixo no nível inferior, a concentração de peróxido de hidrogênio. Uma análise similar permitiu calcular o efeito da concentração do Fe^{+2} quando a concentração de peróxido foi mantida fixa no nível superior (ensaios 3 e 4). Nesta análise, o efeito ($95,08 - 60,24 = 34,84$) indicou um aumento de 34,84 % na descoloração do corante, quando a concentração de Fe^{+2} foi alterada do nível inferior (-) para o superior (+). O efeito global apresentado pela variável H_2O_2 foi obtido por meio da média aritmética dos efeitos supracitados (7,13). Por sua vez, o efeito global para a variável Fe^{+2} (7,13), indica que quando esta passa do nível inferior (-) para o superior (+) a resposta sofre um aumento de 38,16%.

TABELA 5.1 – PERCENTUAL DE DESCOLORAÇÃO DO PONCEAU 4R OBTIDO PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 , DURANTE 5 MINUTOS

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
H_2O_2	50 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	150 mg.L ⁻¹
Fe^{+2}	5 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	H_2O_2	Fe^{+2}	
1	-	-	49,8
2	-	+	91,3
3	+	-	60,2
4	+	+	95,1
5	•	•	84,3
6	•	•	84,1
7	•	•	84,4
Efeitos calculados			
H_2O_2			7,1
Fe^{+2}			38,2
$\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}^{+2}$			3,3
Desvio experimental (s)			0,12
t (n=3, 95%) x s			0,52

Comparando-se os efeitos globais com o valor do desvio experimental multiplicado pelo fator de Student para um nível de confiança de 95% ($t \times s = 0,52$), é possível concluir que ambas variáveis influenciam significativamente a resposta de descoloração.

A representação geométrica apresentada na FIGURA 5.3 ilustra o significativo aumento na eficiência do processo de degradação, conforme se utilizam maiores concentrações de H_2O_2 de Fe^{+2} . Desta forma, as melhores condições de degradação estão representadas pelo nível ++ (experimento 4), com 95% de degradação em apenas 5 min de reação, condições estas que foram utilizadas nas etapas subsequentes do trabalho.

É importante salientar, finalmente, que, apesar dos percentuais de descoloração associados ao uso de maiores concentrações de Fe^{+2} sejam bastante próximos (95,1 e 91,3), as diferenças se mostram significativas, em função do baixo valor do desvio experimental médio (0,12).

Referidas condições otimizadas de peróxido e ferro também foram obtidas e utilizadas por Souza (2004) para degradação de corantes têxteis.

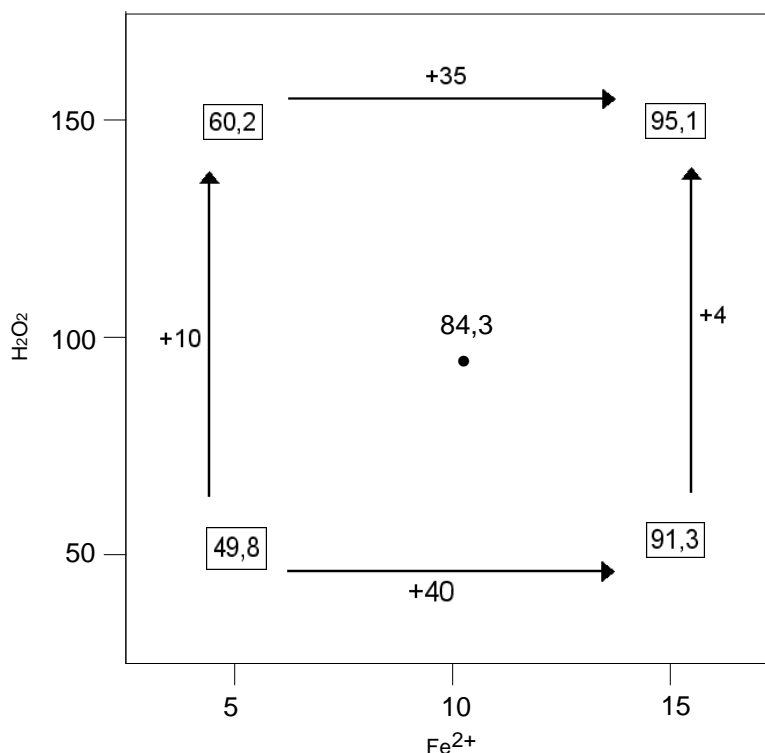


FIGURA 5.3 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTO CENTRAL PARA A DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 E DE FERRO

5.3. Processo foto-Fenton

5.3.1 Degradação do corante Ponceau 4R por processo foto-Fenton

Após estabelecer as concentrações ótimas de Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}) para as condições operacionais do processo foto-Fenton obtidas do planejamento fatorial, fez-se um monitoramento espectral para verificar a capacidade de degradação do corante Ponceau 4R frente a este tratamento.

Pela FIGURA 5.4 verifica-se que ocorre uma redução bastante acentuada na banda de absorção que compreende a região visível em que o Ponceau 4R absorve intensamente (508 nm) devido à presença do grupo cromóforo azo, o que implica que este grupo é afetado por um processo foto-oxidativo.

Os sinais oriundos da região ultravioleta, que são atribuídos aos grupos aromáticos, também apresentaram uma significativa redução ao final dos 120 minutos de tratamento, apesar de que nesta região soluções aquosas de ferro III absorvem fortemente em comprimentos de onda inferiores a 400 nm o que pode impedir uma interpretação segura do espectro nesta região. Inclui-se também a interferência da presença de peróxido de hidrogênio, pois o mesmo absorve fortemente na região compreendida entre 200 e 300 nm (SOUZA, 2004; SALVADOR, 2012).

De maneira geral, com 10 minutos de tratamento foi possível verificar visualmente a completa remoção da cor vermelha característica do corante em solução aquosa.

A descoloração do Ponceau 4R em função do tempo de tratamento por processo foto-Fenton é mostrado na FIGURA 5.5. Verifica-se que a absorbância normalizada do corante A/A_0 decresce rapidamente nos primeiros minutos de tratamento.

Tal eficiência do processo também é atribuída a acidez do meio aquoso, com o uso de pH 3, pois esta favorece a solubilidade do ferro. A alta velocidade de degradação do corante também se deve a produção de radical hidroxila gerado pela fotólise do H_2O_2 e pela foto redução do $(\text{Fe-OH})^{2+}$ para Fe^{2+} (RATHI *et al.*, 2003).

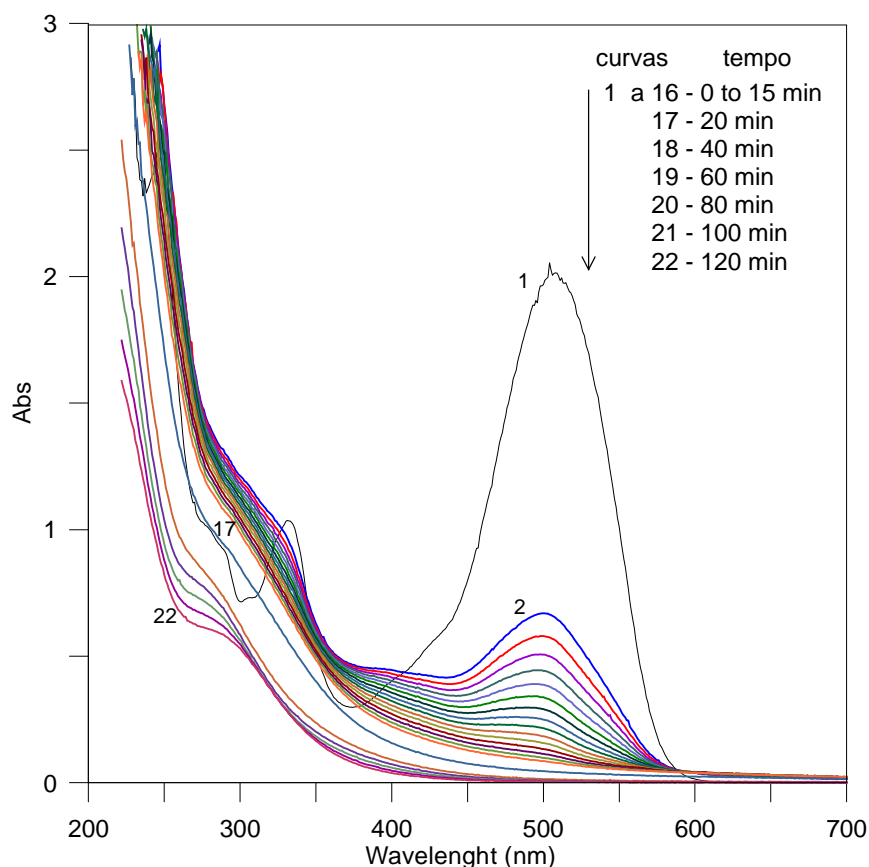


FIGURA 5.4 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO UV-VIS DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO, RADIAÇÃO 15 W.

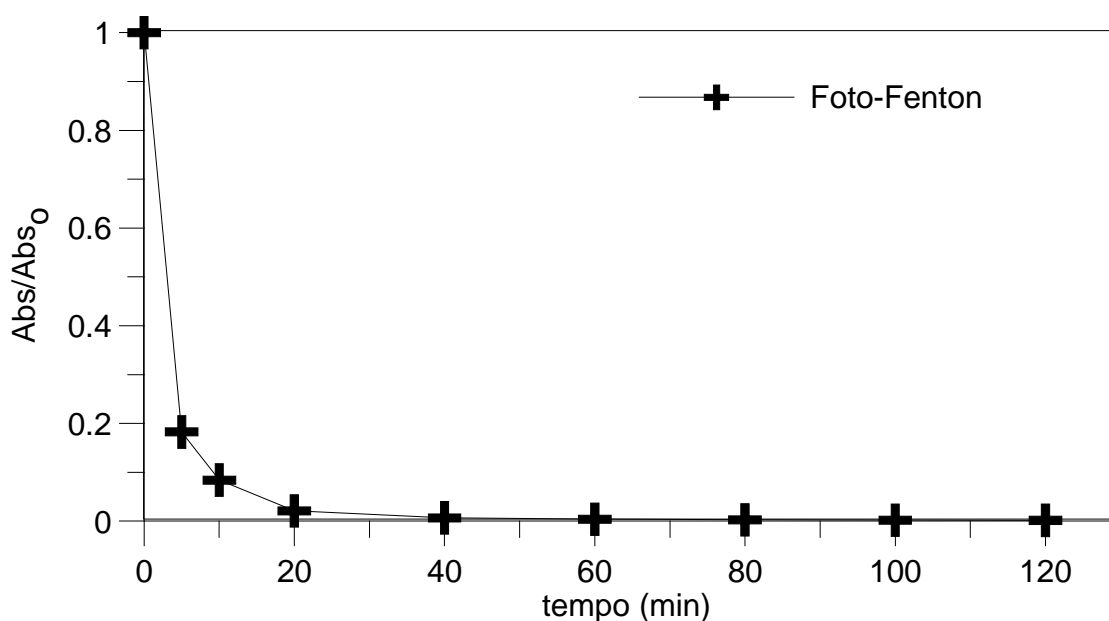


FIGURA 5.5 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO, RADIAÇÃO 15 W.

O percentual de degradação do cromóforo azo obtido nos tempos de tratamento de 5, 10, 20 e 120 minutos foi de 94,35 %, 96,58 %, 97,56 % e 99,01 %, respectivamente. Em um trabalho realizado por Lucas e Peres (2006) para degradação de corante Reativo Preto 5 empregando o processo foto-Fenton, também com lâmpada de 15 W, só que em pH 5 da solução, obtiveram altos percentuais de degradação do corante, chegando a 98,1 % aos 30 minutos de tratamento. Neamtu *et al.* (2003) também utilizando lâmpada UV de 15 W e solução aquosa em pH 3 para a degradação do corante Reativo Amarelo 84 obtiveram um percentual de 97,53 % de degradação aos 15 minutos de tratamento.

Além da degradação do grupo cromóforo do corante, monitorou-se a mineralização de produtos intermediários, por meio de caracterização quantitativa fazendo a análise de Carbono Orgânico Total, conforme mostra a FIGURA 5.6.

Segundo Kusic *et al.* (2011) os processos oxidativos avançados podem ser considerados eficientes métodos de pré-tratamento oxidativo para converter poluentes orgânicos com nenhuma ou baixa biodegradabilidade para contaminantes biodegradáveis e mineralizar totalmente os contaminantes orgânicos. Mas é importante salientar que a completa mineralização dos corantes e subprodutos deve ser atingida visto que alguns compostos formados pela quebra da ligação azo são muito mais tóxicos e carcinogênicos do que o próprio corante.

Apesar de que neste trabalho não foi realizado monitoramento cromatográfico para verificar quais subprodutos poderiam estar sendo formados pela degradação do corante, acredita-se que com a expressiva redução de 99,95 % de Carbono Orgânico Total aos 120 minutos de tratamento seja possível que o remanescente de substâncias presentes na solução não apresentem riscos de toxicidade. Especula-se neste caso que tais substâncias podem ser ácidos alifáticos como o succínico, fumárico, maléico e malônico ou ácidos monocarboxílicos como ácido 2-butenóico, ácido 2-hidróxi-butanóico e ácido 2-hidróxi-propanóico, como sugerido por Stylidi *et al.* (2003) em estudo realizado para degradar o corante ácido Laranja 7, cuja estrutura molecular se assemelha bastante ao corante Ponceau 4R. Mas tal informação só poderia ser legitimada com a realização de detecção de compostos ao final dos 120 minutos de tratamento por análise cromatográfica.

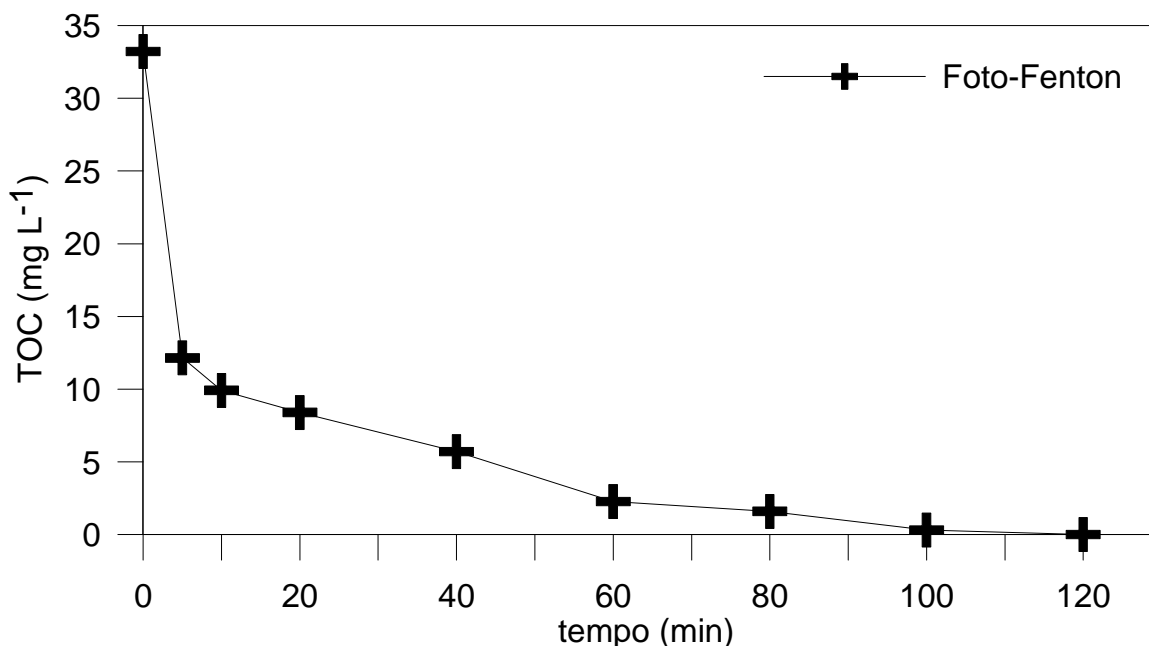


FIGURA 5.6 – REPRESENTAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO FOTO-FENTON, RADIAÇÃO 15 W.

É importante otimizar a dose de peróxido de hidrogênio na reação foto-Fenton pois altas doses deste reagente além de incrementar o custo do método oxidativo vão desencadear reações indesejáveis como agente sequestrante de radical hidroxila, causando decréscimo tanto na concentração deste radical quanto da eficiência da mineralização dos compostos (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009).

Para este estudo verificou-se que a dose inicial de peróxido de hidrogênio foi suficiente para promover a descoloração e degradação da solução sintética e também levar a solução tratada a um nível de mineralização bem satisfatório.

Outro aspecto importante é que ao final do tratamento houve praticamente a completa conversão de peróxido de hidrogênio sem que ocorresse desperdício do reagente como pode ser visualizado na FIGURA 5.7.

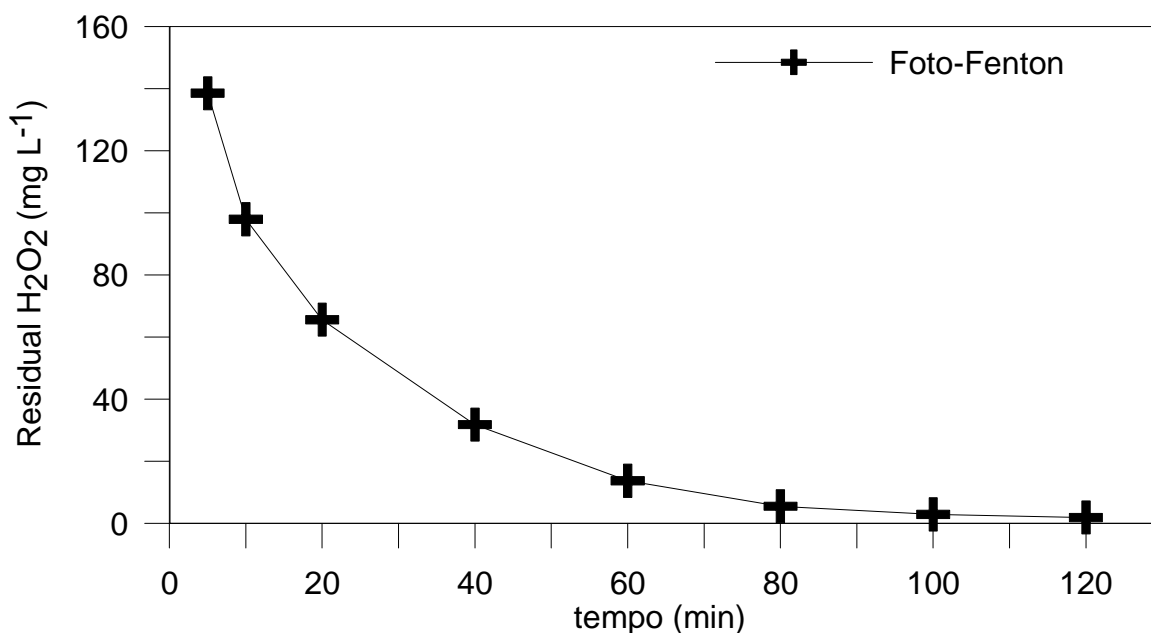


FIGURA 5.7 – RESIDUAL DE H_2O_2 ($C_0=150 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL) E RADIAÇÃO DE 15 W.

O efeito provocado pelo ferro II na remoção da cor pelo processo foto-Fenton foi bem mais pronunciado do que na remoção de TOC. Tanto o excesso quanto a escassez do ferro II pode levar a um significativo decréscimo da eficiência do processo. A adição de uma dose adequada deste reagente é indispensável para manter uma produção moderada de radical hidroxila. No presente trabalho é importante ressaltar que o tempo em que o ferro II foi oxidado foi bastante longo e que somente nos últimos 20 minutos de reação é que se deu o início da regeneração deste pela incidência da radiação, ou seja, pelo período de 100 minutos a reação Fenton predomina no sistema. Basicamente a reação foto-Fenton não ocorreu na maior parte do tratamento devido à configuração do reator, que permite pouco tempo de exposição da radiação ultravioleta em um volume muito reduzido de solução contendo o corante, além disso outro fator limitante era a baixa potência da lâmpada utilizada, 15 W.

Outros comportamentos que existiram durante a reação foto-Fenton foi o tempo requerido para quebrar praticamente todas as ligações azo do corante, que foi de apenas 20 minutos de reação como se vê na FIGURA 5.5 e que nos 60 minutos iniciais em que a maior parte da concentração inicial do íon ferroso é

oxidada (84 %) (FIGURA 5.8), também obteve-se o maior consumo de peróxido de hidrogênio (91 %) (FIGURA 5.7).

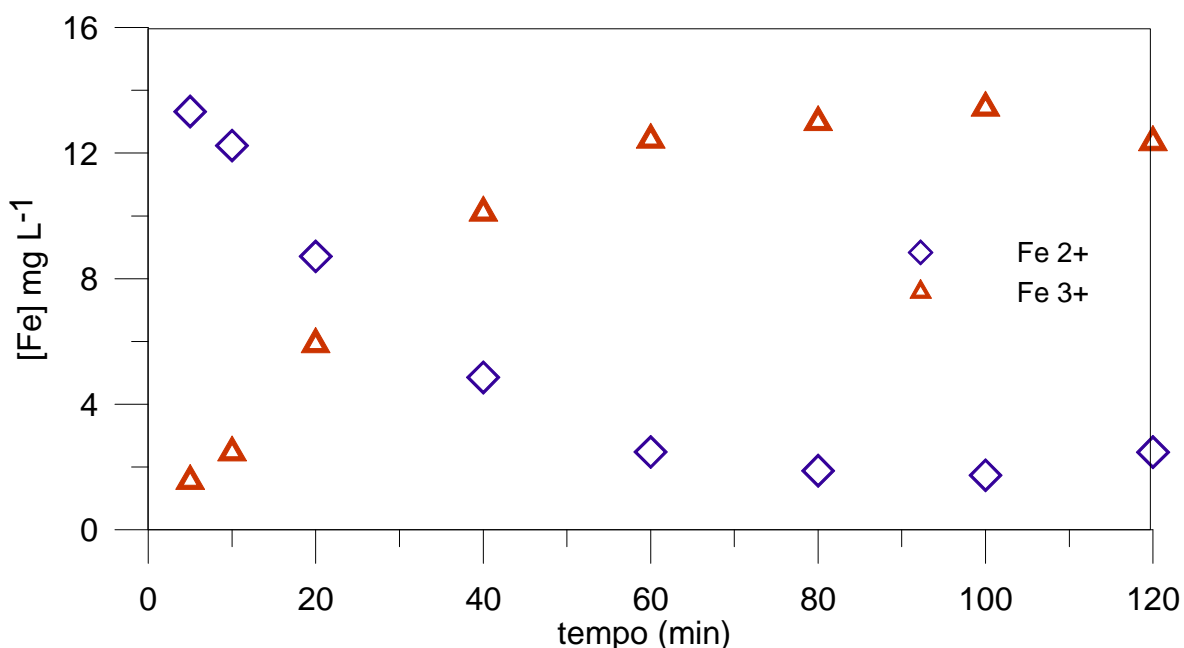


FIGURA 5.8 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL) E RADIAÇÃO DE 15 W.

5.3.2 Tratamento de efluente de indústria de balas por processo foto-Fenton

As análises de caracterização do efluente bruto foram realizadas antes de iniciarem os experimentos com aplicação dos POA. Na tabela 5.2 é apresentado o resultado médio das análises realizadas em triplicata e o respectivo desvio padrão.

TABELA 5.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE BRUTO

Parâmetro	Unidade	Resultado
Açúcares totais ⁽¹⁾	g L^{-1}	$0,51 \pm 0,01$
DBO ⁽²⁾	mg L^{-1}	$4.040,77 \pm 402,6$
DQO ⁽³⁾	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	$8.338,40 \pm 418,1$
Sólidos suspensos totais ⁽⁴⁾	mg L^{-1}	$66,5 \pm 8,5$
Sólidos suspensos fixos ⁽⁵⁾	mg L^{-1}	$15,5 \pm 4,0$
Sólidos suspensos voláteis ⁽⁵⁾	mg L^{-1}	$51 \pm 4,5$
Cor aparente ⁽⁶⁾	mg PtCo L^{-1}	263
pH	-	4,7

Nota: Metodologias analíticas 1- Titulométrico (BRASIL, 2005); 2- Titulométrico (APHA, 2005a; ABNT, 1992); 3- Titulométrico (APHA, 2005b); 4- Gravimétrico (APHA, 2005c); 5- Gravimétrico (APHA, 2005d); 6- Espectrofotometria.

Como foram realizados os ensaios de degradação do corante antes do tratamento do efluente pelos quatro processos oxidativos adotados e baseando-se nos resultados obtidos com a solução sintética, fez-se uma otimização das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 para o tratamento do efluente real em virtude da alta carga orgânica deste. Tais testes foram realizados sem a incidência de radiação ultravioleta pois como observa-se na FIGURA 5.8 a regeneração do Fe^{2+} só inicia nos últimos minutos de tratamento, ou seja, durante a maior parte do tempo de tratamento a reação que predomina é a reação Fenton. Neste sentido tal detalhamento dos ensaios para otimização dos reagentes é apresentado no item 5.4.2 que trata da aplicação do processo Fenton no efluente de indústria de balas. Para realizar então os ensaios com o efluente real pelo processo foto-Fenton adotou-se a condição de concentração de reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 que resultou na melhor eficiência na remoção de matéria orgânica, determinada pela análise de DQO, com os testes usando o processo Fenton.

Além disso, ainda como etapa preliminar aos experimentos com o processo foto-Fenton foi verificado se o efluente apresentava algum sinal de absorbância na banda que compreende a região UV-Vis, e com isto foi realizada uma varredura espectral da solução do efluente bruto, durante um ensaio de foto-Fenton, na expectativa de detectar a presença de corante na solução. Caso houvesse algum sinal de absorbância, indicando a presença de corante, seria adotado este monitoramento durante o tratamento do efluente real pelo processo foto-Fenton. Entretanto, pela análise da curva referente ao “tempo zero”, sem adição de reagentes, verifica-se que tal solução do efluente diluído (1:5) não apresentou absorbância na região que poderia indicar a presença de corantes (FIGURA 5.9). Tal análise está em acordo com a característica visual apresentada pelo efluente. Verificou-se uma solução levemente leitosa, contendo bastante matéria em suspensão e que praticamente não apresentava coloração acentuada, mas antes, uma discretíssima coloração rósea quase imperceptível.

De acordo com a literatura (RAMJEAWON, 2000) uma grande quantidade de água é utilizada na fabricação de alimentos em geral e com isso o volume de efluente gerado é bastante alto fazendo com que os corantes estejam presentes no despejo em concentrações bem diluídas, como é o caso da indústria de balas.

Transcorridos 180 minutos de tratamento observou-se que a absorção na região entre 200 e 400 nm estava aumentando gradualmente, mas é difícil fazer uma análise sobre o que estava causando este comportamento.

Visto que por esta análise espectral não é observada a presença de corante, entre a região de 400 e 600 nm, em concentração suficiente para realizar análise espectrofotométrica, tal análise, que avalia a coloração da solução, foi realizada somente para os tratamentos com o corante e não foi aplicada para os tratamentos com o efluente.

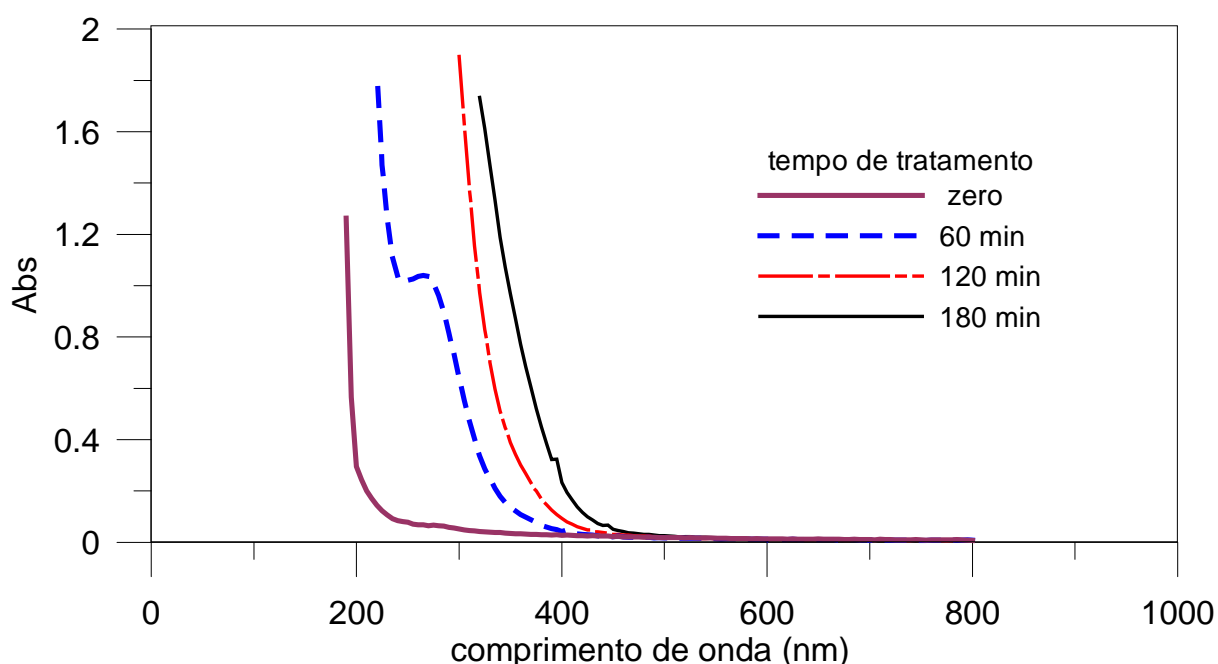


FIGURA 5.9 – VARREDURA ESPECTRAL DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 (C_0 , 60 e 120min=500 mg L^{-1}) E RADIAÇÃO DE 15 W.

Com as concentrações de reagentes (Fe^{2+} $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ e H_2O_2 C_0 , 60 e 120min=500 mg L^{-1}) adotadas para o tratamento do efluente foi possível atingir uma significativa remoção de matéria orgânica, mesmo tendo utilizado o efluente sem fazer nenhuma remoção de sólidos em suspensão ou dissolvidos por sedimentação ou filtração da solução de trabalho. Observa-se pela FIGURA 5.10 o decréscimo da concentração da matéria orgânica o qual atingiu 46,26 % de remoção com 120 minutos de tratamento.

A eficiência na remoção da matéria orgânica de um efluente com alta carga aplicando processo foto-Fenton é bastante influenciada pela razão mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ utilizada no tratamento. Mas se a dosagem do reagente Fenton não é otimizada exclusivamente para cada efluente, pode ocorrer a inibição da reação de oxidação (TANG, HUANG, 1996).

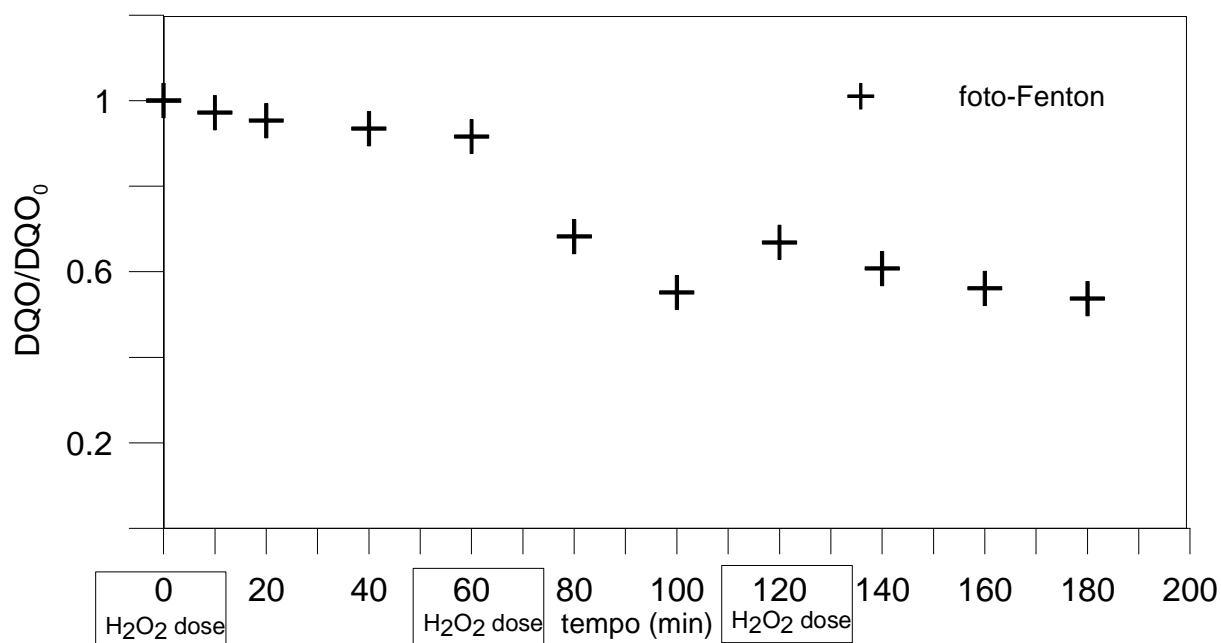


FIGURA 5.10 – REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FOTO-FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_0, 60 \text{ e } 120\text{min}=500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.

A título de comparação entre efluentes de diferente procedência, mas com bastante semelhança quanto ao sistema operacional de tratamento, é possível constatar que é importante estabelecer condições otimizadas de trabalho para atingir alta eficiência no tratamento (TABELA 5.3). Apesar de que exista uma disparidade acentuada de eficiência de remoção de DQO entre os dois sistemas 81 % (DINCER *et al.*, 2008) e 46,26 % (dados obtidos neste trabalho), tais resultados foram os ótimos obtidos para cada efluente após diversas tentativas de otimização de razão mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

A aplicação do processo foto-Fenton como pré-tratamento em efluente de indústria de laticínios também se mostrou eficaz, reduzindo de 50 a 90 % da carga orgânica inicial, otimizando dosagem de reagentes em função da carga orgânica inicial (VILLA *et al.*, 2007).

TABELA 5.3 – COMPARATIVO DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE REAL TRATADO POR PROCESSO FOTO-FENTON

Características do processo foto-Fenton	Dincer <i>et al.</i> (2008)	Este trabalho
Proveniência do efluente	Indústria de recuperação de óleo	Indústria de balas
Volume reator FF	300 mL	500 mL
Lâmpada UV	12 W	15 W
DQO efluente bruto	21000 mg L ⁻¹	7000 mg L ⁻¹
DQO inicial da solução diluída	1050 mg L ⁻¹	300 à 400 mg L ⁻¹
[Fe ²⁺] inicial	50 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹
[H ₂ O ₂]	8400 mg L ⁻¹	1500 mg L ⁻¹
Razão mássica H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	168 mg L ⁻¹	30 mg L ⁻¹
Tempo de reação	200 min	180 min
Eficiência na remoção de DQO	81 %	46,26 %

Diversos autores sugerem que durante os processos de tratamento de efluente utilizando o reagente Fenton seja sempre utilizando a injeção de peróxido de hidrogênio em múltiplas etapas ao invés de adicionar toda a concentração deste reagente somente no início do tratamento (TRAPIDO *et al.*, 2009; DINCER *et al.*, 2008; DENG, 2007). Com a adoção deste procedimento foi possível obter uma eficiência ótima de remoção de matéria orgânica, como demonstrado acima e também foi possível atingir um consumo completo do peróxido de hidrogênio ao final do tratamento (FIGURA 5.11).

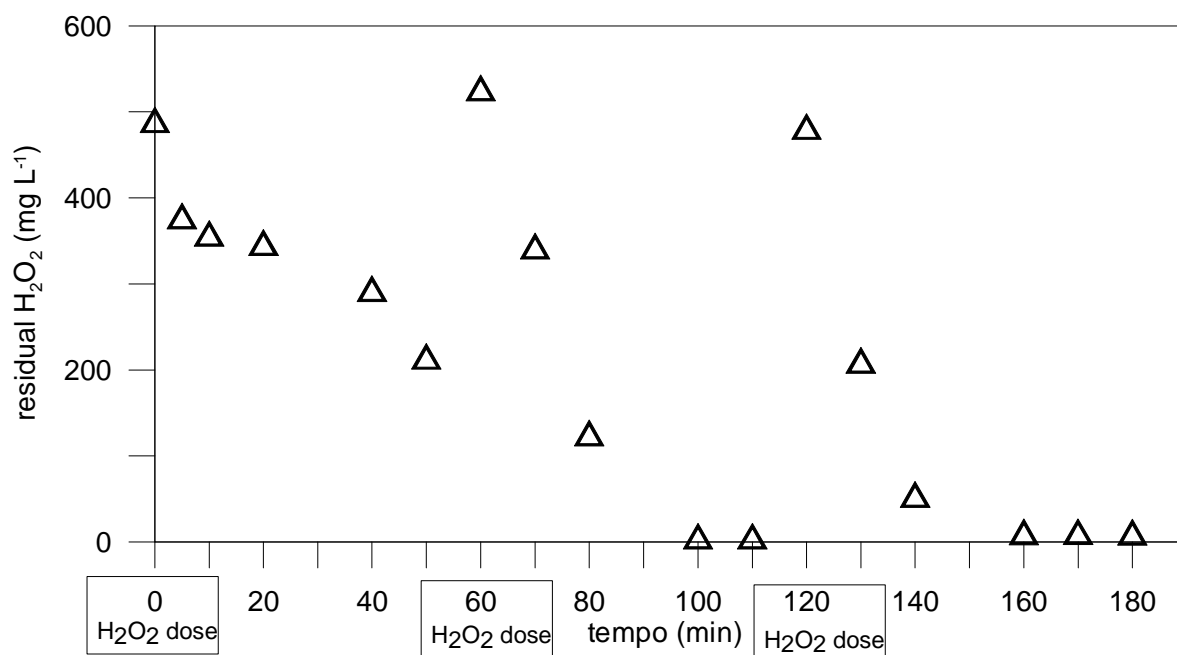


FIGURA 5.11 – RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5, COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_{0, 60 \text{ e } 120\text{min}}=500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.

Em relação ao comportamento do ferro II foi observado na FIGURA 5.12 um notável decréscimo da concentração deste nos primeiros 5 minutos de reação. Isto pode ser atribuído a condição inicial de razão mássica de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, proporcionando não só altas quantidades de peróxido para ser convertido em radical hidroxila como quantidade suficiente de ferro II para catalizar a reação em poucos minutos. Neste curto intervalo de tempo a concentração de ferro II reduziu drasticamente chegando próxima a 5 mg L^{-1} .

A etapa de regeneração do ferro II foi muito lenta, iniciando aos 40 minutos de reação e atingindo um nível máximo somente aos 100 minutos de tratamento. Após este tempo e com a injeção de mais 500 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio, novamente ocorreu a participação do ferro II na catálise da reação Fenton e este teve uma nova redução de concentração, mas em uma velocidade menos acentuada.

A combinação de fatores que afetam diretamente a taxa de reação Fenton são a dose de peróxido e a concentração de ferro. A primeira é importante pois propicia alta eficiência da degradação enquanto que a concentração de ferro é importante para a cinética da reação, ou seja, favorece um conjunto de etapas de reação (CHAMARRO, 2001).

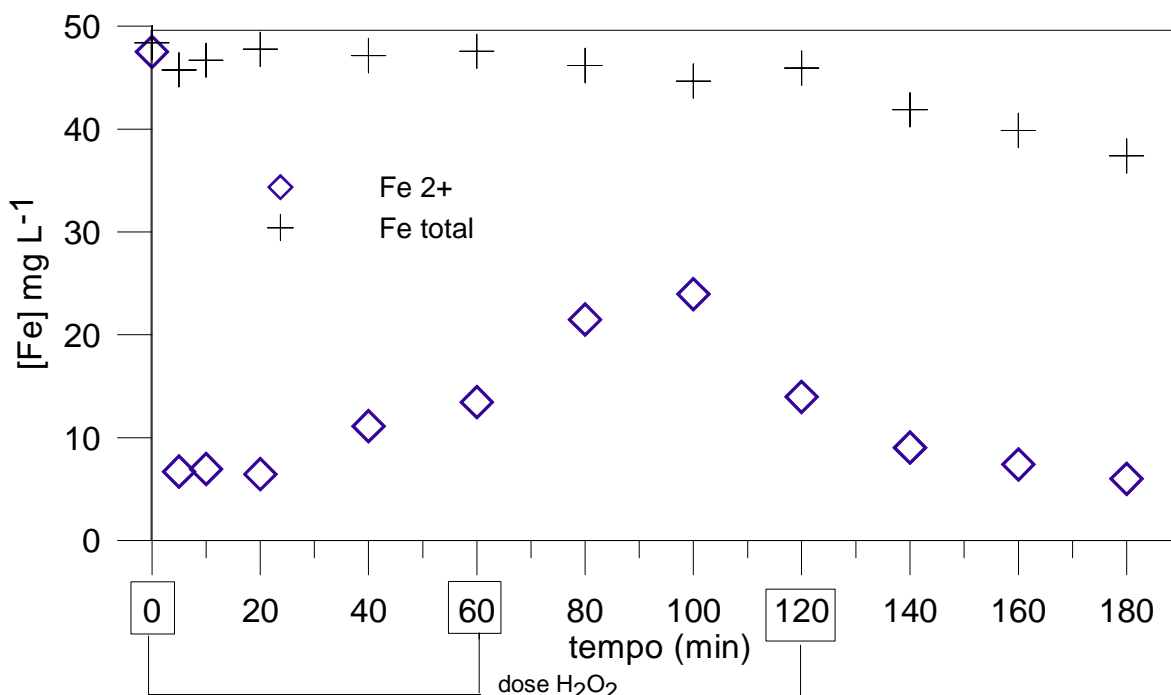


FIGURA 5.12 – COMPORTAMENTO DO FERRO DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO 1:5 (500 mL), COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), ADIÇÃO DE H_2O_2 ($C_0, 60 \text{ e } 120\text{min}=500 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO DE 15 W.

Existe um consenso na literatura de que a taxa de degradação dos poluentes orgânicos com a aplicação foto-Fenton é altamente acelerada pela irradiação UV-VIS, promovendo a fotólise de complexos Fe^{3+} que permite a regeneração do Fe^{2+} e a ocorrência da reação Fenton devido à presença de H_2O_2 (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Entretanto quando esta fonte de radiação UV possui baixo poder, como é o caso da lâmpada usada neste trabalho que possui 15 W de potência, o efeito esperado de aumentar expressivamente a eficiência do processo, vai ser praticamente nulo (LUCAS, PERES, 2006). Para exemplificar esta afirmação, tais autores realizaram experimentos para fazer uma análise cinética sobre a constante de velocidade descoloração ($K \text{ min}^{-1}$) do corante Reativo Preto 5 e o tempo necessário para reduzir 50 % da concentração inicial do corante ($t_{1/2}$) por um período

de tratamento de 5 minutos com uma lâmpada de 15 W. O resultado obtido foi o seguinte: processo Fenton $k= 1,225$ e $t_{1/2}=0,568$, processo foto-Fenton $k= 1,234$ e $t_{1/2}=0,556$, dados estes que condizem com a observação exposta acima.

5.4. Processo Fenton

5.4.1 Degradação do corante Ponceau 4R por processo Fenton

As concentrações do reagente Fenton utilizadas para degradar o corante foram as mesmas utilizadas no processo foto-Fenton, que são Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}) obtidas após a otimização pelo planejamento fatorial para a solução sintética do Ponceau 4R, item 5.2.

Inicialmente fez-se um monitoramento espectral para verificar a capacidade de degradação do corante Ponceau 4R frente a este tratamento. Pela FIGURA 5.13 verifica-se que ocorre uma redução bastante acentuada na banda de absorção que compreende a região visível em que o Ponceau 4R absorve intensamente ($\lambda_{\text{máx}}$ 508 nm) devido à presença do grupo cromóforo azo.

De forma geral o decréscimo da concentração do corante apresentou um comportamento muito similar ao obtido pelo emprego do processo foto-Fenton, quando se comparam os espectros entre a faixa de 200 e 700 nm.

Durante os ensaios também foi possível observar que aos 10 minutos de tratamento fazendo-se uma análise visual era percebido a completa remoção da cor vermelha característica do corante em solução aquosa.

O percentual de degradação do cromóforo azo obtido nos tempos de tratamento com o reagente Fenton de 5, 10, 20 e 120 minutos foi de 95,97 %, 98,49 %, 99,22 % e 99,89 %, respectivamente.

A descoloração do Ponceau 4R em função do tempo de tratamento por processo foto-Fenton é mostrado na FIGURA 5.14. Verifica-se que a absorbância normalizada, A/A_0 , do corante decresce rapidamente nos primeiros minutos de tratamento. Após os 10 primeiros minutos de tratamento a taxa de reação diminuiu consideravelmente e este comportamento também foi observado por Ramirez *et al.* (2005) ao utilizar o processo Fenton para degradar o corante azo Laranja II.

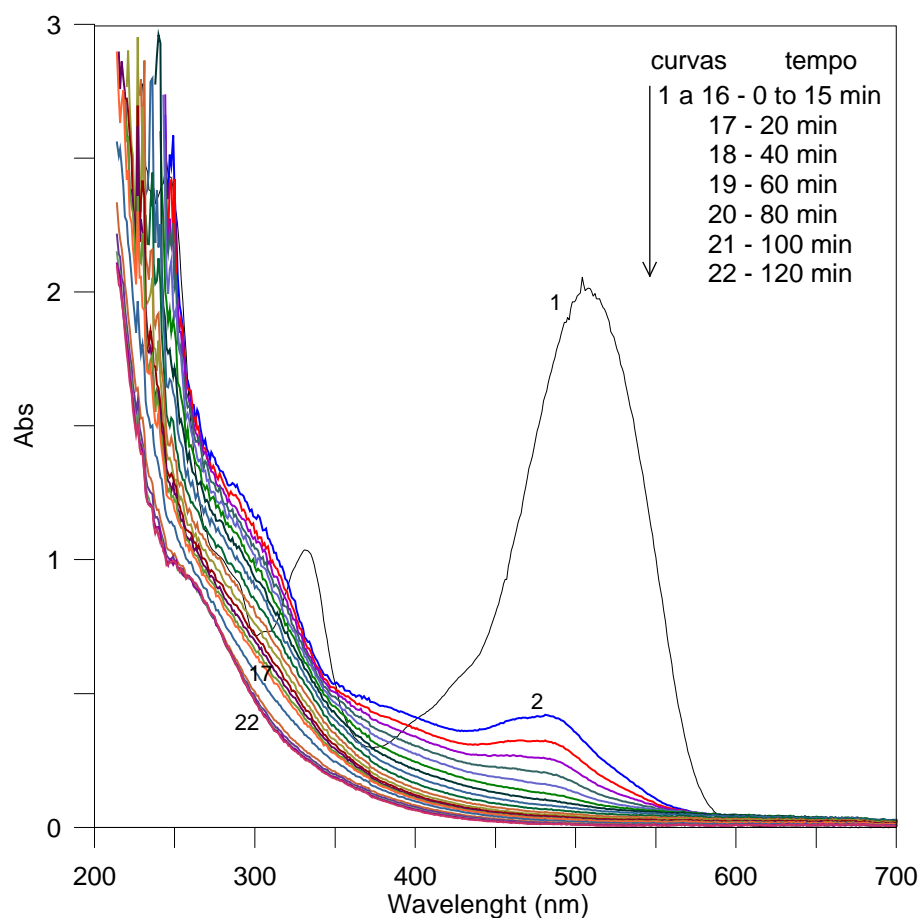


FIGURA 5.13 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO UV-VIS DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.

Em um trabalho realizado por Lucas e Peres (2006) para degradação de corante Reativo Preto 5 empregando o processo Fenton, com pH 5 da solução, foram conseguidos altos percentuais de degradação do corante, chegando a 95 % aos 15 minutos e 97,5 % aos 30 minutos de tratamento.

O processo Fenton é bastante utilizado para tratar efluentes sintéticos contendo os mais diversos tipos de corantes. Praticamente em todos estes estudos a alta eficiência na remoção da cor da solução é constantemente encontrada. Alguns exemplos destes estudos são descritos na sequência: degradação maior do que 95% obtida para os corantes Reativo Azul 49 (cromóforo antraquinona) e Reativo Azul 137 (cromóforo azo) (KUSIC *et al.*, 2007); degradação maior do que 99 % obtida para o Reativo Amarelo 84 e Reativo Vermelho 120, ambos com cromóforo azo na estrutura (NEAMTU *et al.*, 2003); degradação maior do que 96 % obtida para

os corantes Vermelho MX-5B, Reativo Preto 5 e Laranja G, todos corantes azo (HSUEH *et al.*, 2005).

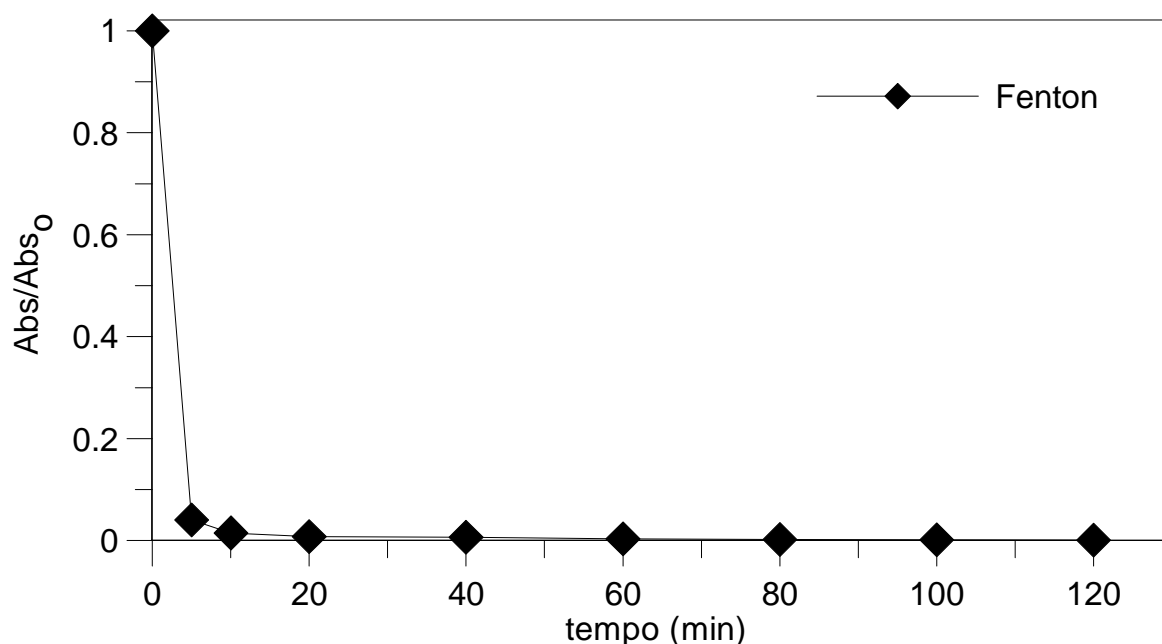


FIGURA 5.14 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.

Com o tratamento Fenton verificou-se que a dose inicial de peróxido de hidrogênio foi suficiente para promover a descoloração e degradação da solução sintética e também levar a solução tratada a um nível de mineralização bem satisfatório.

Assim como no tratamento foto-Fenton verificou-se que ao final do tratamento Fenton houve praticamente a completa conversão de peróxido de hidrogênio sem que ocorresse desperdício do reagente, como pode ser visualizado na FIGURA 5.15.

Segundo Koprivanac e Kusic (2009) uma concentração mínima de íons ferrosos, variando de $3\text{-}15 \text{ mg L}^{-1}$, permite que ocorra a reação em um razoável período de tempo, independente da concentração existente de poluente orgânico na solução. Outra consideração importante feita por Mota *et al.* (2008) é que se a concentração de íons ferrosos está muito acima do que a concentração de peróxido o excedente destes íons vai reagir com o radical hidroxila (Eq 7) gerado no início da reação (Eq 1) e assim impedir a oxidação dos substratos orgânicos pelo radical hidroxila.

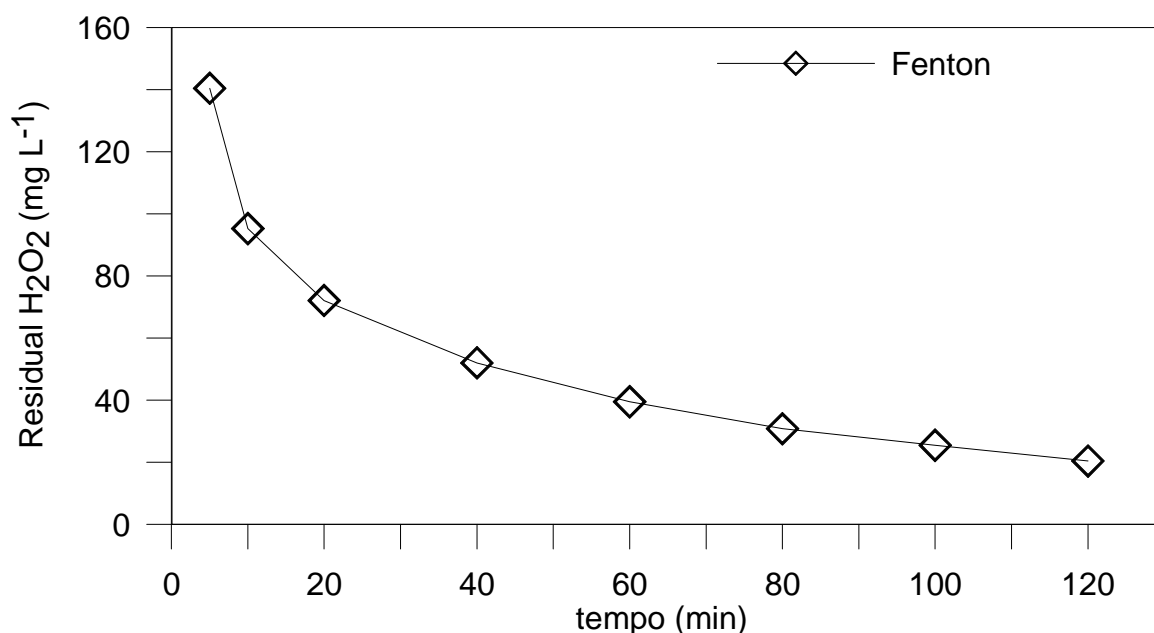


FIGURA 5.15 – RESIDUAL DE H_2O_2 ($C_0=150 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL), TRATAMENTO FENTON.

O comportamento do íon ferroso obtido neste tratamento Fenton apresenta a particularidade típica de oxidação formando íons férricos na solução (Eq. 1), como pode ser visualizado na FIGURA 5.16. E como esperado, a concentração de íons ferrosos adicionados no início da reação foram oxidados quase que totalmente ao final de duas horas de tratamento. Isto também significa que a dose inicial de íons ferrosos adicionada no sistema reacional foi suficiente para participar da reação como catalisador. De maneira geral este processo oxidativo é um dos poucos que não necessita de reagentes especiais, tampouco de aparatos especiais para produzir radical hidroxila. Destaca-se também o fato de que o ferro é um composto abundante além de não ser tóxico e que o peróxido de hidrogênio é ambientalmente seguro e fácil de manusear (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Mesmo sem a realização de monitoramento cromatográfico para verificar quais subprodutos poderiam estar sendo formados a partir da degradação do corante, acredita-se que com a expressiva redução de 97,20 % de Carbono Orgânico Total aos 120 minutos de tratamento Fenton seja possível que o remanescente de substâncias presentes na solução não apresentem riscos de toxicidade (FIGURA 5.17).

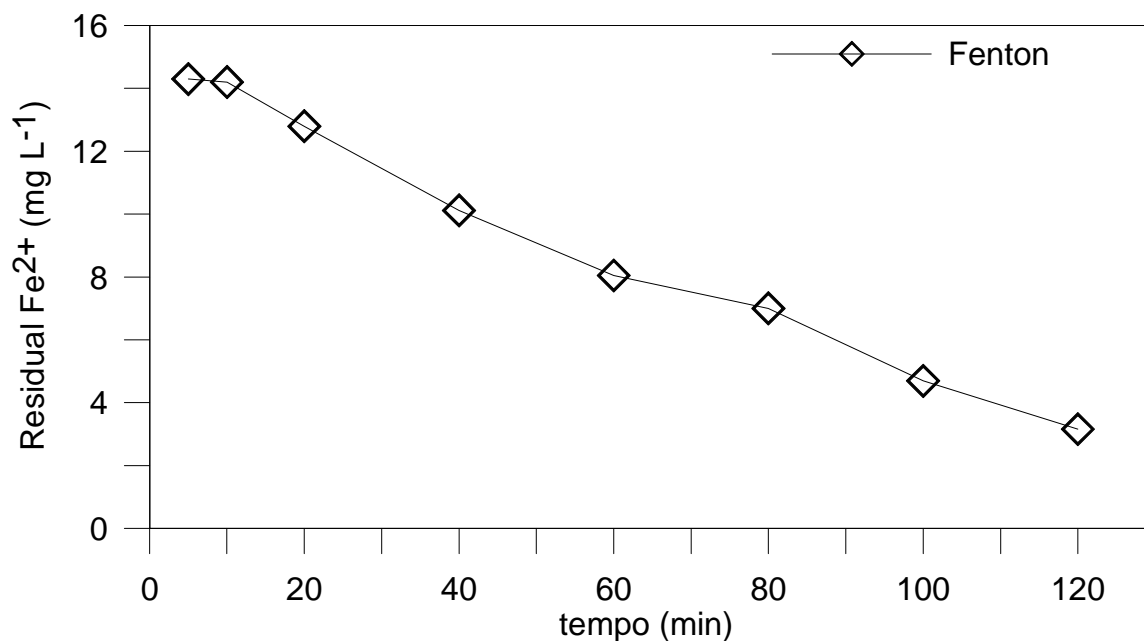


FIGURA 5.16 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R (500 mL), TRATAMENTO FENTON.

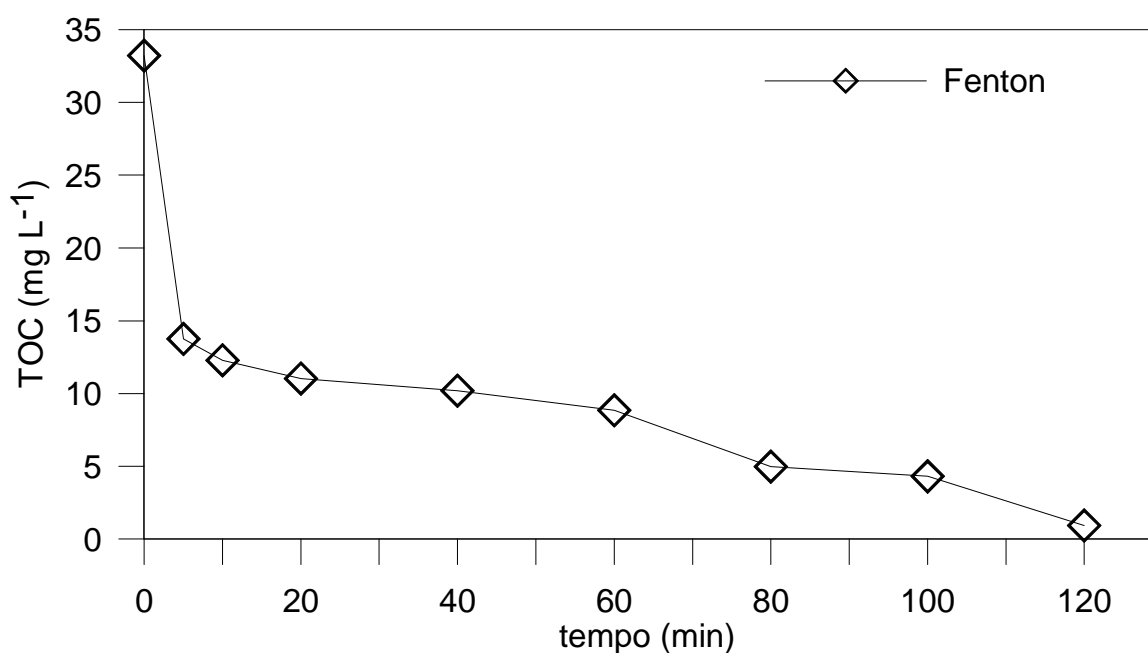


FIGURA 5.17 – REPRESENTAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0=60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (500 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO FENTON.

5.4.2 Tratamento de efluente de indústria de balas por processo Fenton

No geral a literatura apresenta dados escassos sobre a aplicabilidade do processo Fenton para efluente de indústria de alimentos, mas alguns estudos foram realizados com efluentes de indústria de extração de óleo de oliva, cervejaria, vinho e de uma planta que processa um mix de produtos como macarrão, vegetais e frutas processadas, cereais e alimentos pré-cozidos (DULOVA, TRAPIDO, 2011). Uma vantagem em particular de aplicar o tratamento Fenton para efluente de indústrias alimentícias é que a alta concentração de sólidos suspensos não atrapalha tanto o tratamento como quando utiliza-se tratamento foto-Fenton e a penetração de fótons da radiação UV é prejudicada.

Como os efluentes reais geralmente são uma matriz aquosa complexa e apresentam grandes quantidades de matéria orgânica particulada, é de fundamental importância que se busquem as melhores condições de tratamento para obter a melhor eficiência do processo. Partindo desta consideração e avaliando as melhores condições exigidas para tratamento com o reagente Fenton foram realizados diversos testes para otimizar o processo de degradação dos poluentes. Estes testes implicaram em definir a melhor dosagem ou razão mássica entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e a melhor forma de adição de H_2O_2 , para promover a degradação da matéria orgânica presente no efluente real.

Os trabalhos publicados sobre utilização de processo Fenton para tratar efluente de indústria que processa alimentos, evidenciam a influência da dosagem ótima do reagente Fenton para remover quantidades significativas da carga orgânica inicial (TRAPIDO *et al.*, 2009; VILLA *et al.*, 2007).

Dessa forma, os experimentos realizados na sequência sofreram as seguintes modificações: aumento gradual da concentração do reagente Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) e dosagem sucessiva de peróxido de hidrogênio durante o tratamento. Na TABELA 5.4 estão descritas estas alterações de procedimento. Nestes ensaios de otimização trabalhou-se sempre com o efluente diluído (100 mL) em água destilada (400 mL), em pH 3 e fez-se a determinação de peróxido de hidrogênio, ferro e DQO.

TABELA 5.4 – MATRIZ DOS ENSAIOS PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE REAL TRATADO POR PROCESSO FENTON

Ensaio	Tempo de reação	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)
1	120	150 _{t=0}	15
2	120	300 _{t=0}	15
3	120	500 _{t=0}	50
4	120	1000 _{t=0}	50
5	120	500 _{t=0} + 500 _{t=60 min}	50
6	120	625 _{t=0} + 625 _{t=60 min}	50
7*	60	500 _{t=0}	50

Nota: (*) Ensaio “teste” realizado na ausência de luz ambiente, protegendo o reator com etil vinil acetato (EVA) preto para evitar ação da luz sobre a reação.

Inicialmente serão apresentados os gráficos relativos ao monitoramento da concentração de ferro seguindo a ordem de ensaios descritos na TABELA 5.3.

O fenômeno de regeneração do Fe²⁺ durante o processo Fenton não é comum de ser encontrado quando se trabalha com solução sintética composta por qualquer tipo de corante sintético. Mas tal comportamento foi obtido neste trabalho para o tratamento de efluente de indústria de balas pelo processo Fenton. Como pode ser melhor visualizado nas FIGURAS 5.20 – 5.23, a concentração de Fe²⁺ decresce drasticamente nos primeiros 5 minutos de reação, que é um comportamento bem típico, e lentamente vai aumentando no decorrer do tratamento.

Via de regra, este fenômeno pode facilmente ser entendido pelas explicações reportadas na literatura por Wang *et al.* (2005). Segundo estes autores a reação principal que envolve o sistema do reagente Fenton está de acordo com a Equação (1) apresentada no item 2.3.1 deste trabalho, enquanto que as reações descritas nas Equações (19) e (20) constituem um processo em cadeia e, desta forma, somente pequenas quantidades de Fe²⁺ seriam necessárias para catalisar a decomposição de grandes quantidades de peróxido de hidrogênio. Desta forma pode-se ter mais Fe²⁺ remanescente em solução. Outro detalhe relevante é que a regeneração do Fe²⁺ pode também ocorrer via reação descrita na Equação (6), como produto da reação entre Fe³⁺ e H₂O₂ e acredita-se que neste caso, em particular, seja esta a principal reação envolvida neste comportamento.

Além do exposto, a taxa de redução do Fe³⁺ (Eq. 6) para Fe²⁺ é de uma ordem de magnitude menor do que a conversão de Fe²⁺ para Fe³⁺ como ocorre na reação da Equação (1) (DENG, 2007; RAMIREZ *et al.*, 2005).

Nas FIGURAS 5.18 e 5.19 verifica-se que não ocorreu o comportamento acima observado. Nestes dois casos a reação inicia com uma concentração de ferro II muito baixa (15 ppm), comparada com a concentração de 50 ppm usada nos demais ensaios e esta concentração inicial de ferro II instantaneamente catalisa a reação Fenton. Nestas duas figuras praticamente todo o ferro II oxida para ferro III nos primeiros instantes de reação. Como reportado na literatura, para ocorrer a reação Fenton é necessário que tenha disponível uma quantidade suficiente de ferro II (RAMIREZ *et al.*, 2005).

Em todos os experimentos não ocorreu precipitação de ferro na solução visto que o pH da solução sempre se manteve muito próximo a 3.

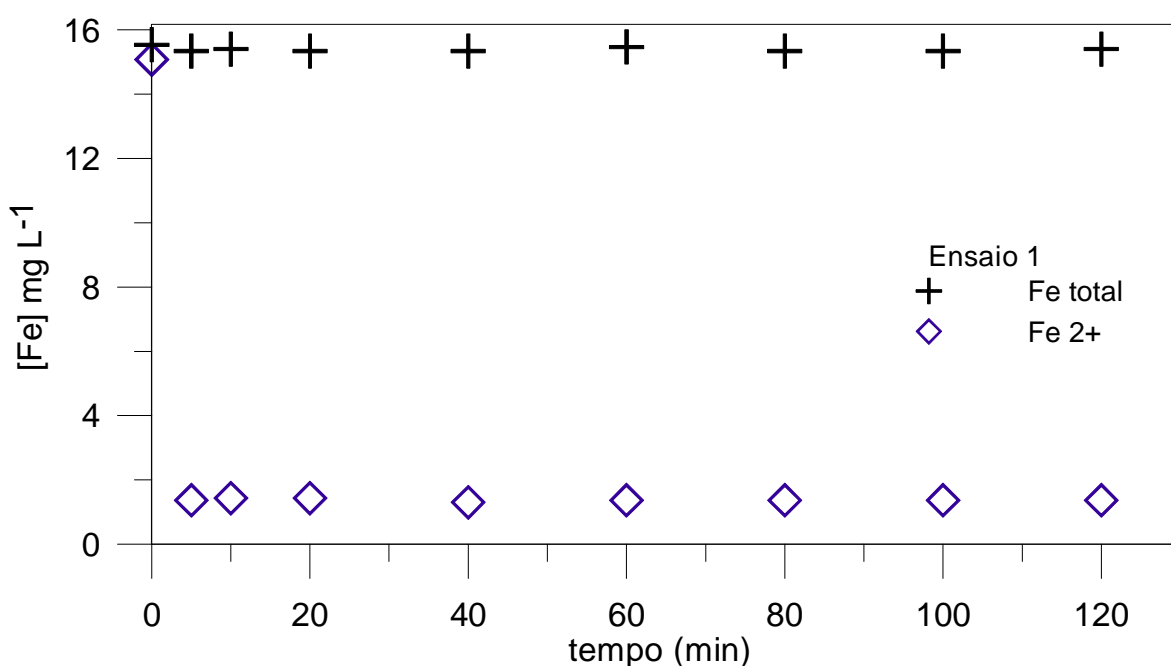


FIGURA 5.18 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=150 \text{ mg L}^{-1}$).

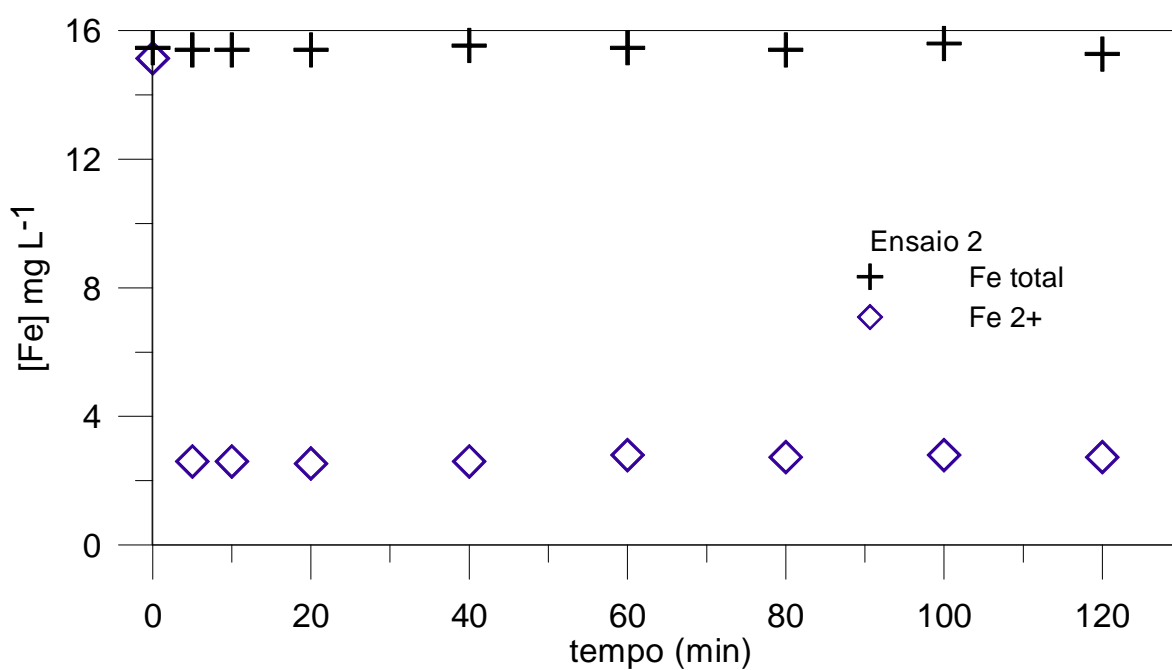


FIGURA 5.19 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=15 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$).

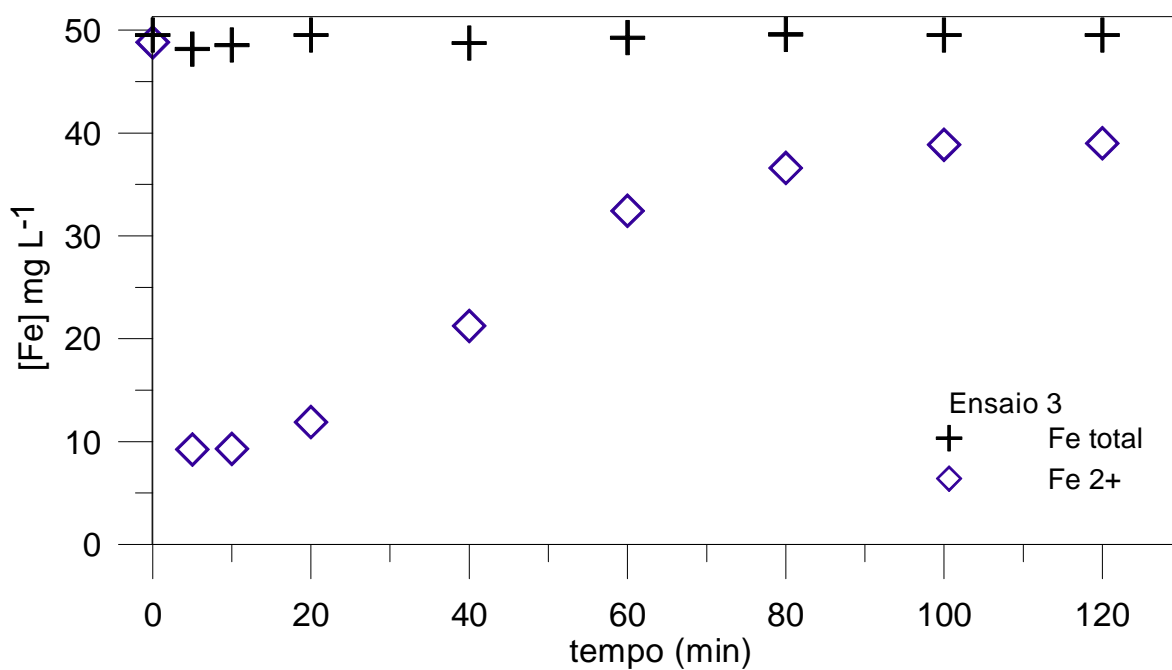


FIGURA 5.20 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$).

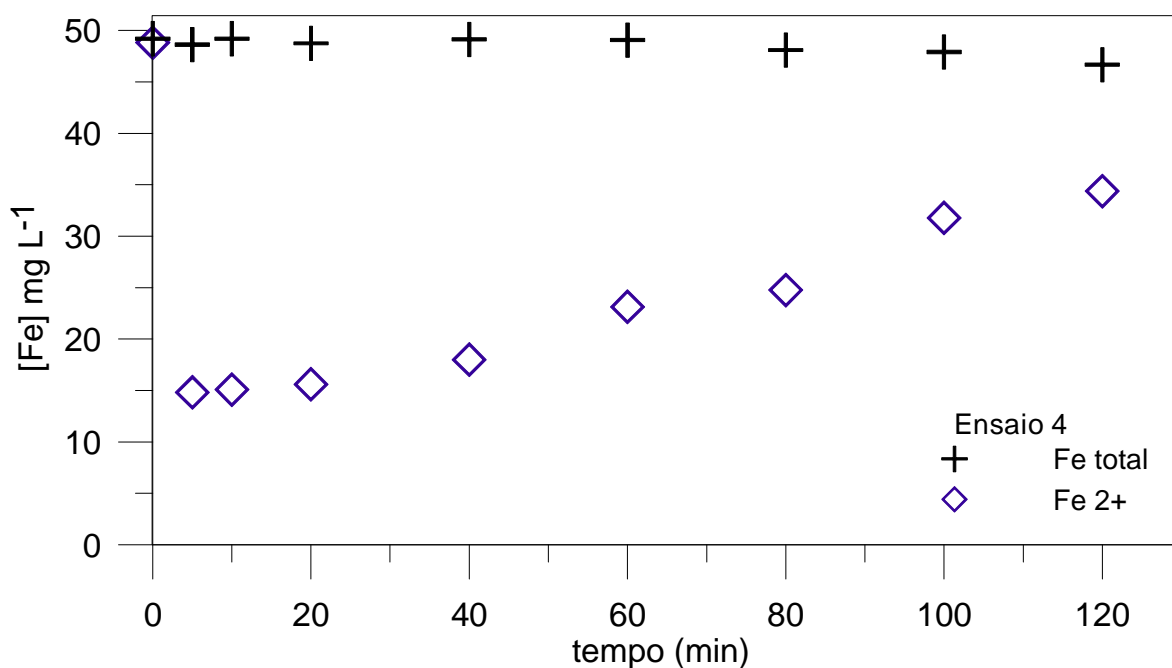


FIGURA 5.21 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$).

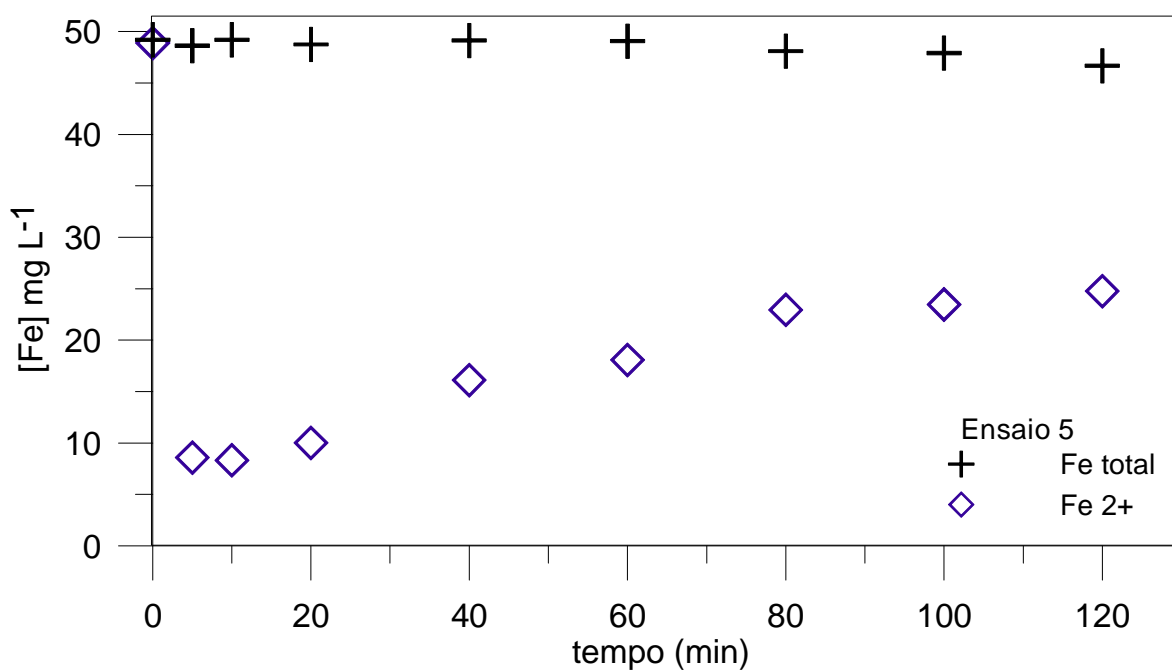


FIGURA 5.22 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM DUPLA DE PERÓXIDO ($500 \text{ mg L}^{-1} \text{ } t=0 + 500 \text{ mg L}^{-1} \text{ } t=60 \text{ min}$).

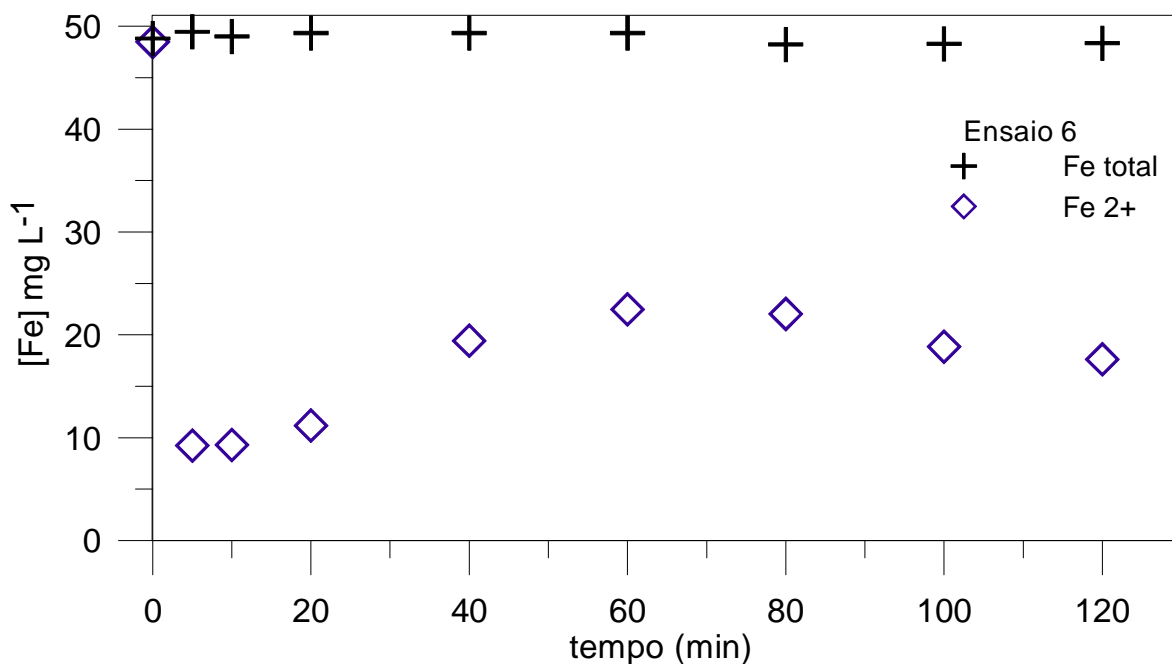


FIGURA 5.23 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE COM DOSAGEM DUPLA DE PERÓXIDO ($625_{t=0} + 625_{t=60 \text{ min}} \text{ mg L}^{-1}$).

Em uma tentativa de verificar se havia possibilidade de estar ocorrendo alguma interferência da luz ambiente que estava incidindo sobre a solução de trabalho, realizou-se um experimento adicional no qual isolou-se completamente o reator com uma manta composta de EVA (etil vinil acetato) na cor preta. Ao término da reação verificou-se que não estava havendo interferência luminosa externa ao sistema e novamente ocorreu a regeneração do Fe^{2+} na reação Fenton, como pode ser visto na FIGURA 5.24. Possivelmente algum componente do efluente pode estar agindo como fator interferente. A curva “normal” refere-se aos dados do ensaio 3 e a curva (Teste) refere-se ao ensaio 7.

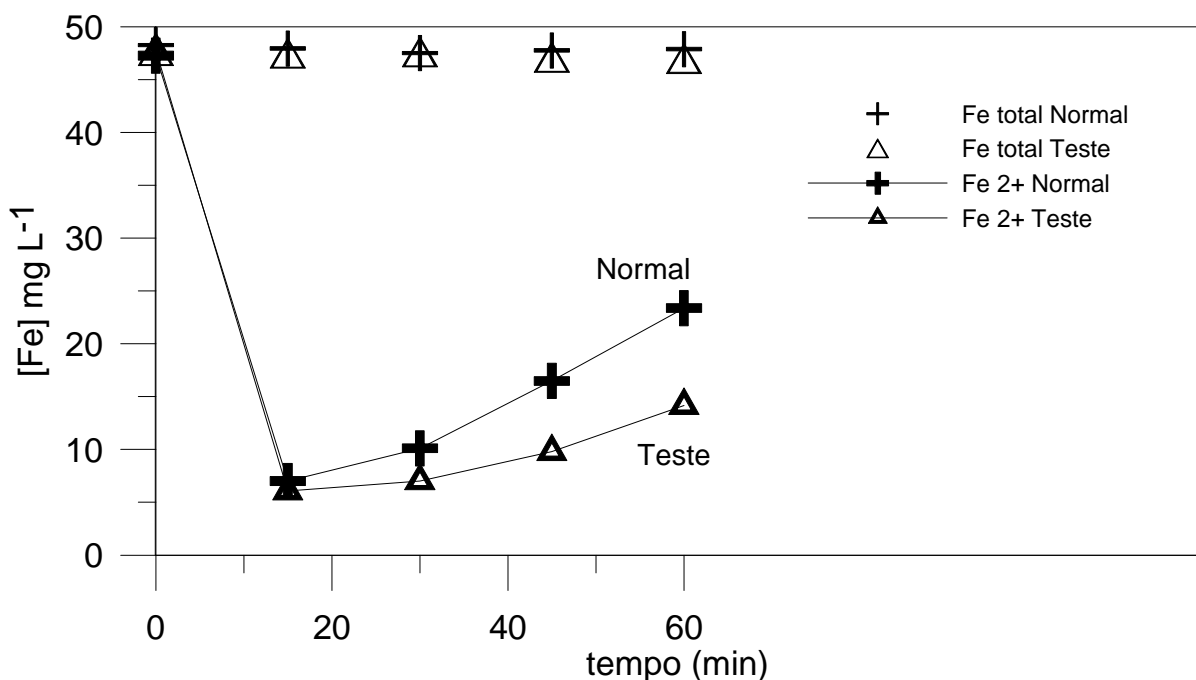


FIGURA 5.24 – COMPORTAMENTO DO Fe^{2+} ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$) NA SOLUÇÃO DE EFLUENTE DILUÍDO COM DOSAGEM ÚNICA DE PERÓXIDO ($C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$).

Além da dependência das concentrações de ferro e peróxido, pH, temperatura e tempo de tratamento na eficiência da reação, outra condição experimental recomendada por diversos autores é adição gradual de peróxido de hidrogênio na solução, desta forma ao contrário de adicionar toda a concentração deste reagente em uma única injeção, esta dose seria feita em diversas etapas durante o experimento (TRAPIDO *et al.*, 2009). Segundo DENG (2007), a adição gradual de peróxido causa um efeito positivo na remoção da carga orgânica e isto pode ser atribuído a redução na auto-decomposição do peróxido quando este está presente na solução com sua dose máxima inicial. Além de reduzir o sequestro de radical hidroxila pelo peróxido. Neste sentido, esta condição experimental também foi testada nos experimentos com o efluente. Esta estratégia foi realmente importante, pois a partir do ensaio 5, com adição sucessiva de peróxido, foi possível verificar o efeito na diminuição de DQO, apesar de este ainda ter sido pouco expressivo. Do ensaio 1 até o ensaio 3, onde usou-se dosagem única e baixa concentração de peróxido, percebe-se que não houve nenhuma alteração na remoção de DQO (FIGURA 5.25 e 5.27).

Assim como comentado anteriormente, a concentração inicial do reagente Fenton é um fator determinante na eficiência da reação, com isso, verifica-se na

FIGURA 5.25, para os ensaios 1 e 2, que a concentração inicial de peróxido permaneceu praticamente constante durante todo experimento pois não havia ferro II suficiente para catalisar a reação.

No ensaio 3 quanto a concentração de ferro II passa de 15 para 50 ppm, a reação Fenton é favorecida e a concentração inicial de peróxido é rapidamente consumida, com apenas 40 minutos de reação.

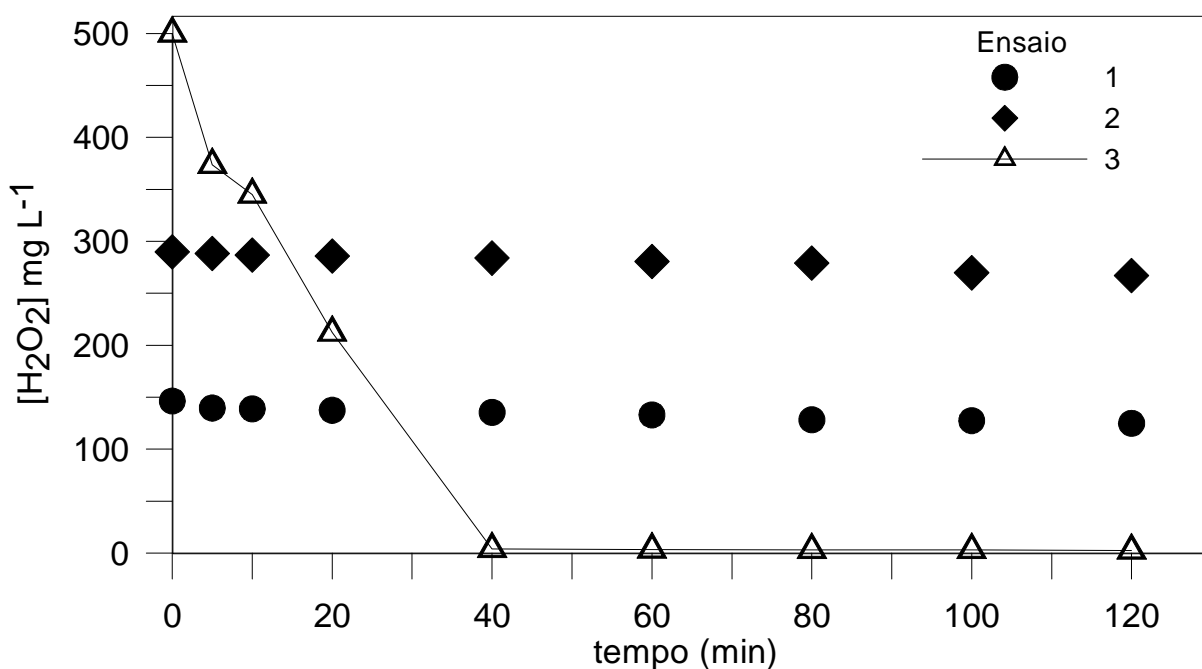


FIGURA 5.25 – RESIDUAL DE H₂O₂ DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO 1:5 (500 mL), COM A CONCENTRAÇÃO DE Fe²⁺ (mg L⁻¹) C₀=15 (ENSAIO 1 E 2), C₀=50 (ENSAIO 3), ADIÇÃO DE H₂O₂ (mg L⁻¹) C₀=150 (ENSAIO 1), C₀=300 (ENSAIO 2), C₀=500 (ENSAIO 3).

No ensaio 4, com o dobro de concentração inicial de peróxido (1000 ppm) da usada no ensaio 3 (500 ppm) foi necessário exatamente o dobro de tempo (80 min) para que este reagente fosse todo consumido. Nestes dois ensaios em que teve uma única adição de peróxido, o mesmo não esteve presente na reação até o final dos 120 minutos de tratamento, conforme mostra a FIGURA 5.25 e 5.26.

Já nos ensaios 5 e 6 com adição sucessiva de peróxido de hidrogênio foi possível manter este reagente até o final do tempo de tratamento proposto.

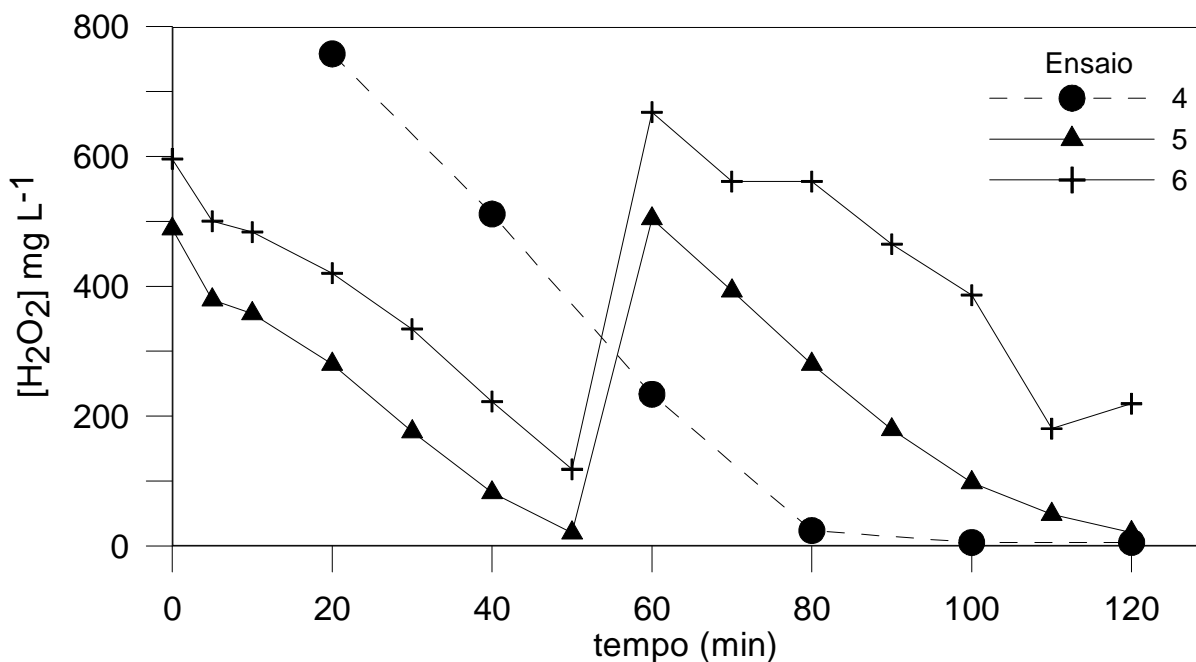


FIGURA 5.26 – RESIDUAL DE H₂O₂ DURANTE O TRATAMENTO DE EFLUENTE DILUÍDO 1:5 (500 mL), COM A CONCENTRAÇÃO DE Fe²⁺ (mg L⁻¹) C₀=50 (ENSAIO 4, 5 E 6) ADIÇÃO DE H₂O₂ (mg L⁻¹) C₀=1000 (ENSAIO 4), C₀ e 60 min=500 (ENSAIO 5), C₀ e 60 min=625 (ENSAIO 6).

Com o aumento sucessivo nas concentrações de reagentes para o tratamento do efluente foi possível atingir uma significativa remoção de matéria orgânica, mesmo tendo utilizado o efluente sem fazer nenhuma remoção de sólidos em suspensão ou dissolvidos por sedimentação ou filtração da solução de trabalho, como pode ser visualizado nas FIGURAS 5.27 e 5.28.

A eficiência na remoção da matéria orgânica de um efluente com alta carga aplicando processo Fenton é bastante influenciada pela concentração de H₂O₂ e Fe²⁺. Isto ficou evidente nos ensaios 4, 5 e 6 onde observa-se que há um decréscimo no residual de DQO.

Tal comportamento não foi obtido nos três primeiros ensaios. No ensaio 1 e 2 a causa da ineficiência foi devido a baixa concentração de ferro II. No ensaio 3 foi devido a baixa concentração de peróxido, apesar do aumento na concentração de ferro II.

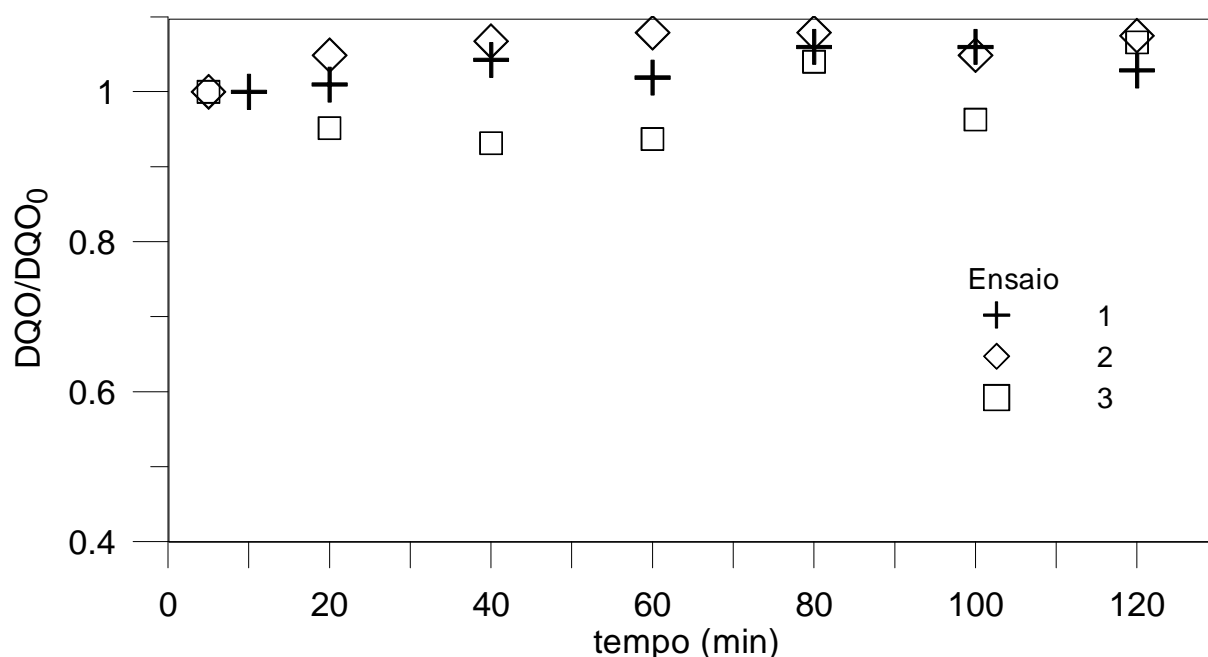


FIGURA 5.27 – REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (mg L^{-1}) $C_0=15$ (ENSAIO 1 E 2), $C_0=50$ (ENSAIO 3), ADIÇÃO DE H_2O_2 (mg L^{-1}) $C_0=150$ (ENSAIO 1), $C_0=300$ (ENSAIO 2), $C_0=500$ (ENSAIO 3).

Nos ensaios 4, 5 e 6, com o emprego de altas doses de ferro II e peróxido obteve-se um percentual de remoção de DQO muito próximo, ao final dos 120 minutos de tratamento, sendo estes de 41,22, 41,51 e 39,71 %, respectivamente.

Comparando-se efluentes provenientes de indústria de alimentos é possível constatar que é importante estabelecer condições otimizadas de trabalho para atingir alta eficiência no tratamento (TABELA 5.5). Apesar de que exista uma disparidade acentuada de eficiência de remoção de DQO entre os dois sistemas, 81 % (RIZZO *et al.*, 2008) e 41,52 % (dados obtidos neste estudo), tais resultados foram os ótimos obtidos para cada efluente após diversas tentativas de otimização de razão mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

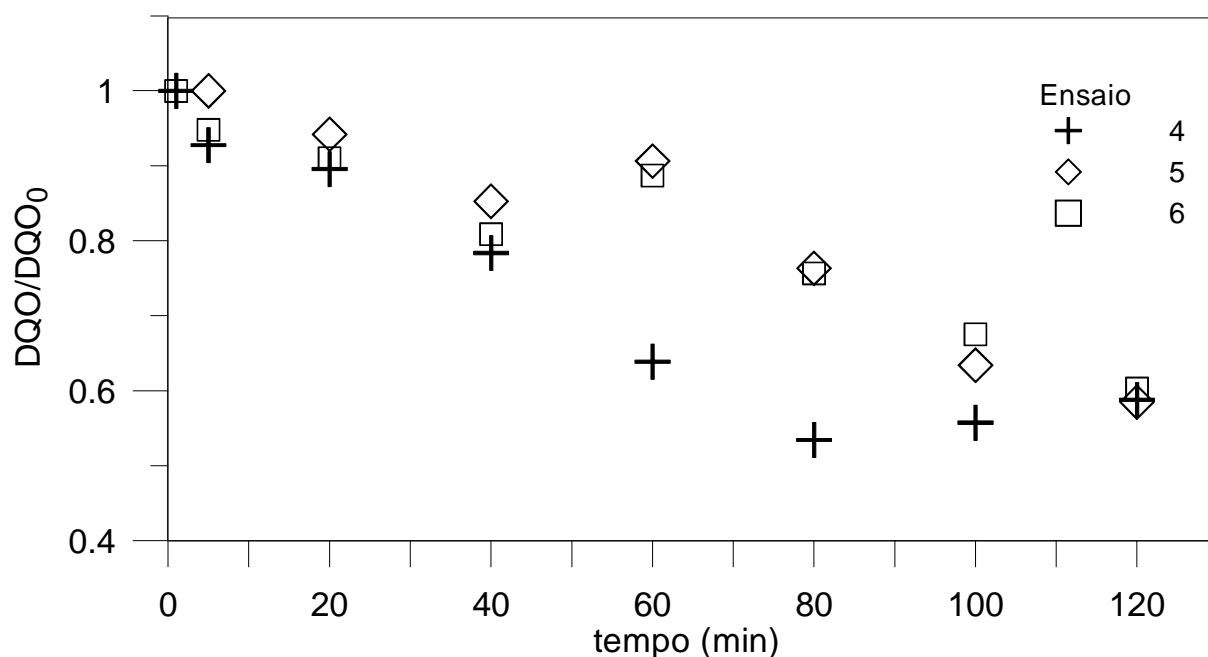


FIGURA 5.28 – REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (500 mL) NA DILUIÇÃO DE 1:5 E DE AMOSTRAS DURANTE O TRATAMENTO FENTON COM CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} (mg L^{-1}) $C_0=55$ (ENSAIO 4, 5 E 6) ADIÇÃO DE H_2O_2 (mg L^{-1}) $C_0=1000$ (ENSAIO 4), C_0 e $60 \text{ min}=500$ (ENSAIO 5), C_0 e $60 \text{ min}=625$ (ENSAIO 6).

TABELA 5.5 – COMPARATIVO DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE REAL TRATADO POR PROCESSO FENTON

Características do processo foto-Fenton	Rizzo <i>et al.</i> (2008)	Este trabalho
Proveniência do efluente	Indústria de moagem de oliva	Indústria de balas
Volume	500 mL *	500 mL
Diluição da amostra	1:10	1:5
$[\text{Fe}^{2+}]$ ótima	1852 mg L^{-1}	50 mg L^{-1}
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ótima	15000 mg L^{-1}	1000 mg L^{-1} **
pH	3,0	3,0
Tempo de reação	60 min	120 min
DQO inicial	3700 mg L^{-1}	7405 mg L^{-1}
Eficiência remoção de DQO	81 %	41,52 %

Nota: (*) Volume diluído após fazer pré-tratamento por coagulação com 400 mg L^{-1} de quitosana; (**) injeção de peróxido no tempo 0 e 60 minutos de reação.

Para complementar a discussão gerada acima devido ao comportamento do ferro na reação Fenton e pela baixa redução de matéria orgânica obtida, mesmo após várias tentativas de otimização de reagente Fenton para tratar o efluente, deve-se considerar que embora ambas as reações $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sejam capazes de destruir poluentes orgânicos, dificilmente será conseguida a completa mineralização destes poluentes. O que normalmente ocorre é a transformação parcial dos poluentes em produtos intermediários que parecem resistir reações de oxidação adicionais (SAFARZADEH-AMARI *et al.*, 1997).

5.5. Processo Fotocatalítico

Em um ensaio preliminar verificou-se que com 30 minutos de reação fotocatalítica ocorre o maior percentual de descoloração, ou quebra do cromóforo azo, com isso, todos os ensaios realizados no planejamento fatorial para o efluente sintético foram conduzidos neste tempo.

Avaliando-se os efeitos sobre a fotodescoloração para as variáveis pH e TiO_2 , (NETO *et al.*, 2007) a partir do percentual de descoloração (TABELA 5.6), os resultados permitem observar valores de efeito negativo para ambas variáveis, de 5 (negativo) para o pH e 1 (negativo) para o TiO_2 , quando parte-se de concentrações mais baixas para concentrações mais elevadas. A interação entre estas duas variáveis apresentou efeito igual à zero. Considerando-se que o erro experimental, calculado pela triplicata do ponto central, para a descoloração, é igual a 4,7, conclui-se que nenhum dos efeitos é significativo em relação às variáveis estudadas.

De acordo com a representação geométrica (FIGURA 5.29), o efeito do pH é praticamente o mesmo nos dois níveis de massa de fotocatalisador estudados. Isto é, para a menor e a maior massa de TiO_2 a mudança de pH 4 para 8 provoca uma diminuição de 5 pontos percentuais na taxa de degradação.

TABELA 5.6 – PERCENTUAL DE DESCOLORAÇÃO DO PONCEAU 4R OBTIDO PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 APLICANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DURANTE 30 MINUTOS, RADIAÇÃO DE 125 W

Variável	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
pH	4	6	8
Massa TiO_2 (mg 200 mL ⁻¹)	50	75	100
Experimento	Variáveis		% Descoloração
	pH	Massa TiO_2	
1	-	-	69
2	+	-	64
3	-	+	68
4	+	+	63
5	•	•	54
6	•	•	61
7	•	•	63
Efeitos calculados			
pH	5 (-)		
Massa TiO_2	1 (-)		
Erro experimental	4,7		

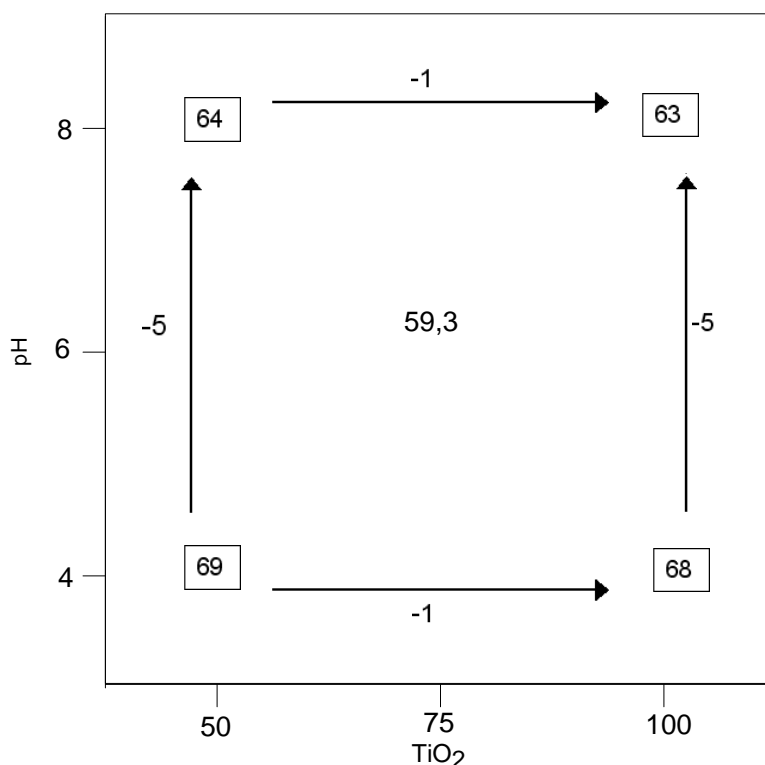


FIGURA 5.29 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTO CENTRAL UTILIZADO PARA INVESTIGAR O EFEITO DAS VARIÁVEIS pH E MASSA DE TiO_2 NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R: 30 MIN REAÇÃO, 200 mL E 60 mg L⁻¹ DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSA.

O efeito do pH é de difícil interpretação, em função de influenciar tanto o equilíbrio de protonação do substrato, como as propriedades superficiais do catalisador. O TiO₂ P25 da Degussa apresenta ponto de carga zero em pH_{zpc} 6,25 (HOFFMAN *et al.*, 1995). Assim, em valores inferiores de 6,25 a superfície do semiconductor tende a ficar positivamente carregada, o que pode favorecer a adsorção de substratos que apresentam cargas negativas e sua consequente degradação. Acima deste pH_{zpc} a adsorção de substâncias com cargas positivas é favorecida. Como observado, o controle de pH do meio reacional possui uma influência positiva sob toda a eficiência do processo. No caso desta solução ser composta pelo Ponceau 4R, carregado negativamente e com pH abaixo do pH_{zpc} tem-se um favorecimento da interação do corante com a superfície do semiconductor e conseqüentemente uma alta degradabilidade do substrato orgânico (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Em função destas observações, estudos subsequentes foram realizados em pH 4,0, utilizando-se 50 mg de fotocatalisador em 200 mL de solução. Adotou-se esta massa em função do custo do catalizador, para facilitar a etapa de filtragem e para trabalhar com uma solução que não estivesse saturada com o semiconductor, favorecendo a passagem de radiação por todo o volume do reator.

5.5.1. Degradação do corante Ponceau 4R por processo Fotocatalítico

A descoloração do Ponceau 4R em função do tempo de tratamento por processo fotocatalítico é mostrado na FIGURA 5.30. Verifica-se que a absorbância normalizada do corante A/A_0 decresce rapidamente nos primeiros minutos de tratamento.

Tal eficiência do processo também é atribuída a acidez do meio aquoso, com o uso de pH 4, pois este favorece a adsorção do corante na superfície do semiconductor e conseqüentemente sua degradação.

O percentual de degradação do cromóforo azo obtido no tempo de tratamento de 40 minutos foi de 99,40 % e o decréscimo no TOC foi de 98,04 % aos 120 minutos de tratamento, com concentração de 0,25 g L⁻¹ de TiO₂. Em um trabalho realizado por Fernandez e colaboradores (2002) para degradação de corante Laranja II empregando também lâmpada de 125 W, só que em pH 3 da solução,

oxigenação e concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 obtiveram altos percentuais de descoloração, chegando a 90 % aos 30 minutos de tratamento e um decréscimo de 90 % no TOC após 120 minutos de tratamento.

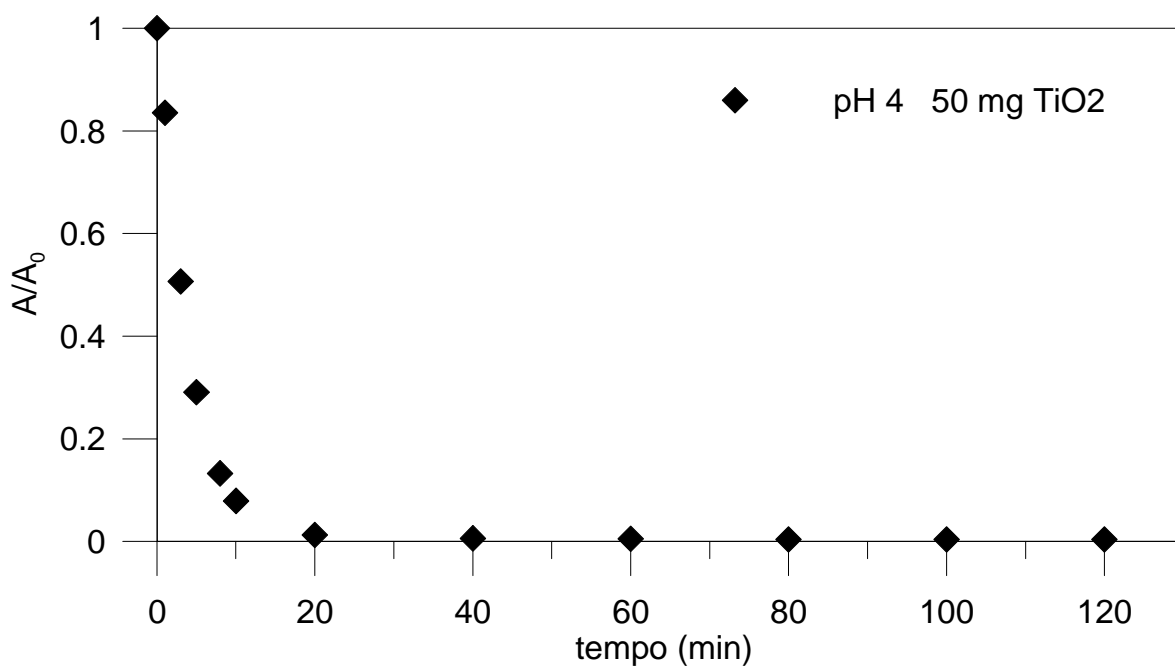


FIGURA 5.30 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$), pH 4,0, 50 mg DE TiO_2 , 120 MIN REAÇÃO, IRRADIAÇÃO DE 125 W

A capacidade de mineralização do corante pelo processo fotocatalítico foi investigada, pela determinação de carbono orgânico total (COT), obtendo-se os resultados apresentados na Figura 5.31. Os resultados indicam que, o processo em estudo apresentou uma eficiência de mineralização de 98,04 %, aos 120 minutos de tratamento.

Ensaio de fotodescoloração do Ponceau 4R na ausência de semicondutor também foram realizados para verificar a influência da potência da lâmpada sobre a descoloração do corante. Outro objetivo deste ensaio era de verificar se havia alguma diferença significativa ao usar um bulbo de quartzo ou de vidro na eficiência desta descoloração. Na FIGURA 5.32 é mostrado o progresso de descoloração do corante em solução aquosa durante fotólise direta.

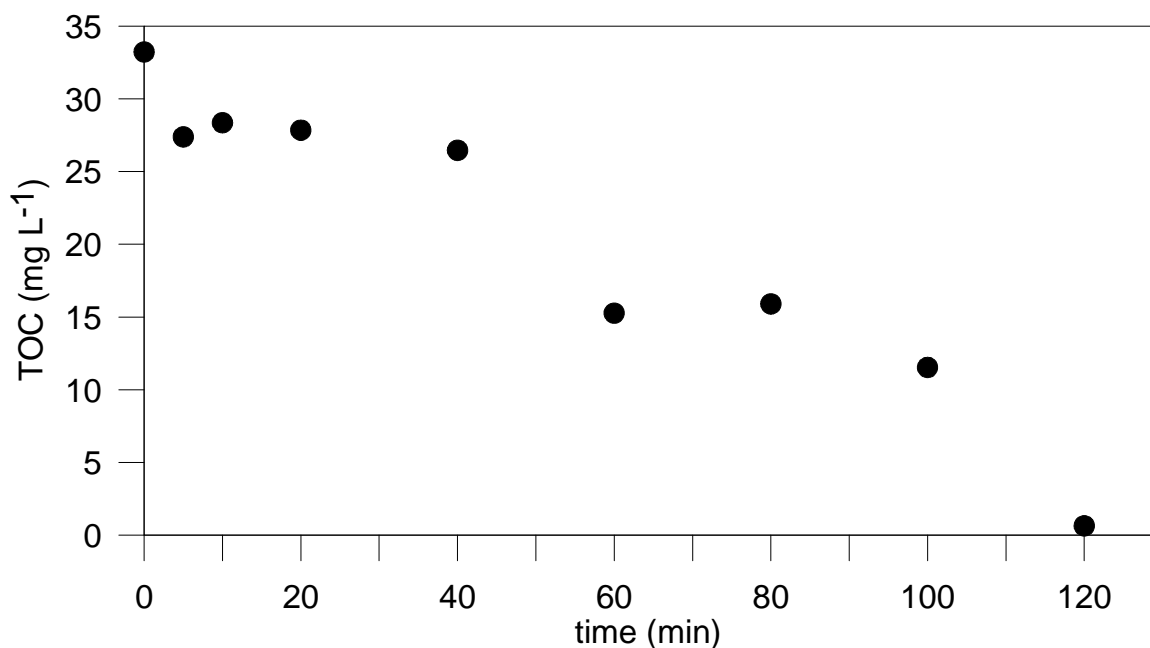


FIGURA 5.31 – REDUÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (200 mL), Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}), 120 MINUTOS DE TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO.

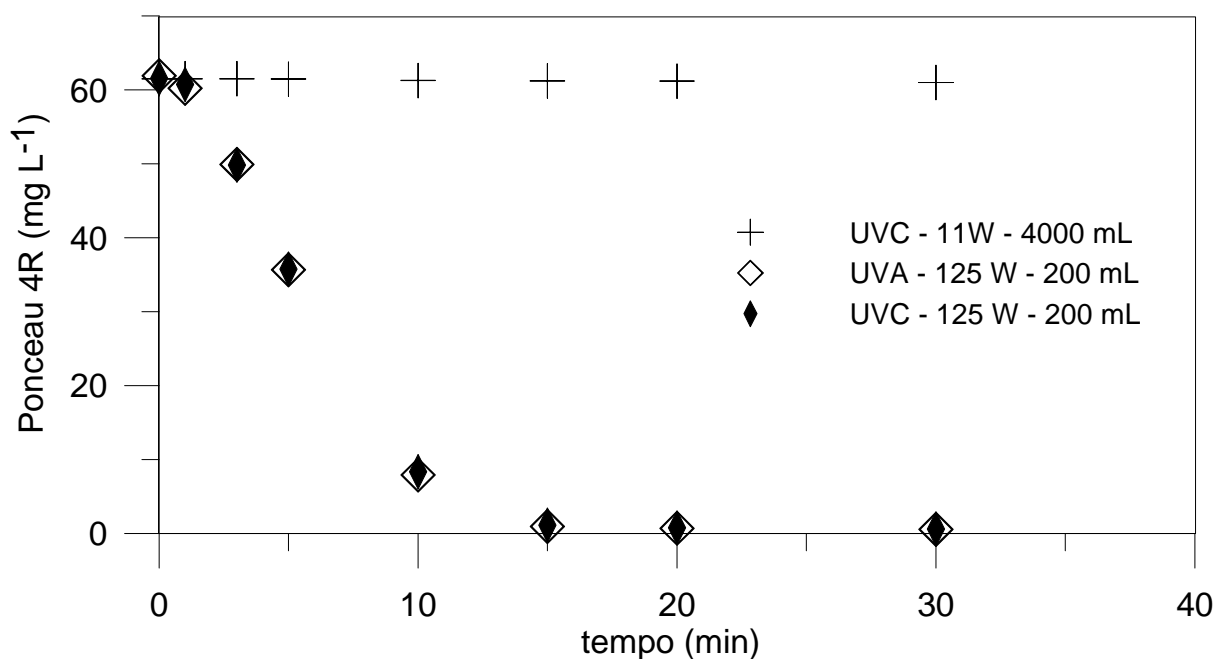


FIGURA 5.32 – VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA EM ENSAIOS DE FOTÓLISE DIRETA

Na FIGURA 5.32 são mostrados diferentes ensaios de fotólise direta utilizando uma diferença de aproximadamente 100W entre a faixa de radiação mínima e máxima. Verifica-se que somente a fotólise direta (FIGURA 5.32), assim

como a fotocatalise (FIGURA 5.30), também promoveu a descoloração do corante quando se usa a lâmpada com potência de 125 W. Entretanto quando fez-se a análise de Carbono Orgânico Total para o ensaio de fotólise direta (dados não mostrados), não ocorreu nenhum decréscimo deste em relação ao TOC inicial, ou seja, como já esperado, a fotólise não mineralizou o corante, somente removeu a cor da solução.

Outra observação importante é de que independente do uso de bulbo de quartzo ou de vidro, a eficiência na descoloração foi praticamente igual aos 15 minutos de tratamento. Também neste gráfico foram adicionados os dados referentes a um ensaio de fotólise utilizando uma lâmpada de 11 W e percebe-se que com esta baixa potência não há nenhum sinal de descoloração do corante.

5.5.2. Tratamento de efluente de indústria de balas por processo Fotocatalítico

Naturalmente o efluente de indústria de balas apresenta pH ligeiramente ácido, além disso, realizar experimentos fotocatalíticos com TiO_2 com pH da solução menor que o pH_{zpc} 6,25, pode favorecer a degradação dos poluentes. Assim como nos ensaios com o corante, os ensaios com efluente também foram realizados com pH de 4,0. Em um primeiro momento, a dosagem de dióxido de titânio utilizada nestes ensaios também foi de 50 mg para 200 mL de solução.

Entretanto, verificou-se que não ocorreu a degradação da matéria orgânica da solução de efluente, quando se utilizou massa de 50 mg de dióxido de titânio. (FIGURA 5.33).

Para verificar se com dose maior de semicondutor poderia ocorrer pelo menos um princípio de degradação, foi realizado um segundo experimento usando 100 mg deste e com pH 4,0. Novamente o processo fotocatalítico não apresentou diminuição alguma da matéria orgânica, sendo que os dados experimentais de ambas as curvas de DQO permaneceram sobrepostas durante os 120 minutos de tratamento. Ou seja, mesmo deixando disponível uma maior quantidade de semicondutor na solução, percebeu-se que este fator não foi determinante para que ocorresse alguma eficiência no processo, para a matriz de efluente tratada.

Como a composição deste efluente é complexa existe a possibilidade de que a presença de alguns ânions inorgânicos (Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) muito

comuns e frequentemente presentes em efluentes industriais possam estar interferindo nas taxas de oxidação dos compostos orgânicos. Esta inibição pode ser pela competição dos radicais oxidantes ou por bloqueio dos sítios ativos do TiO_2 (ABDULLAH *et al.*, 1990).

Além das suposições acima descritas cabe comentar que as reações fotocatalíticas apresentam melhor desempenho quando possuem dispositivo de aeração na solução a ser tratada. Em um trabalho realizado por Wang *et al.* (1999), para tratamento de efluente de fibra, utilizando $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 com pH_{zpc} 1-3, obteve um aumento significativo na remoção de DQO, passando de 30 % sem aeração da solução, para 75 % com o emprego de aeração. Nestes sistemas o oxigênio disponibilizado pela aeração atua como um aceptor de elétrons diminuindo a recombinação do par elétron-lacuna e aumenta a disponibilidade de radical livre OH na solução.

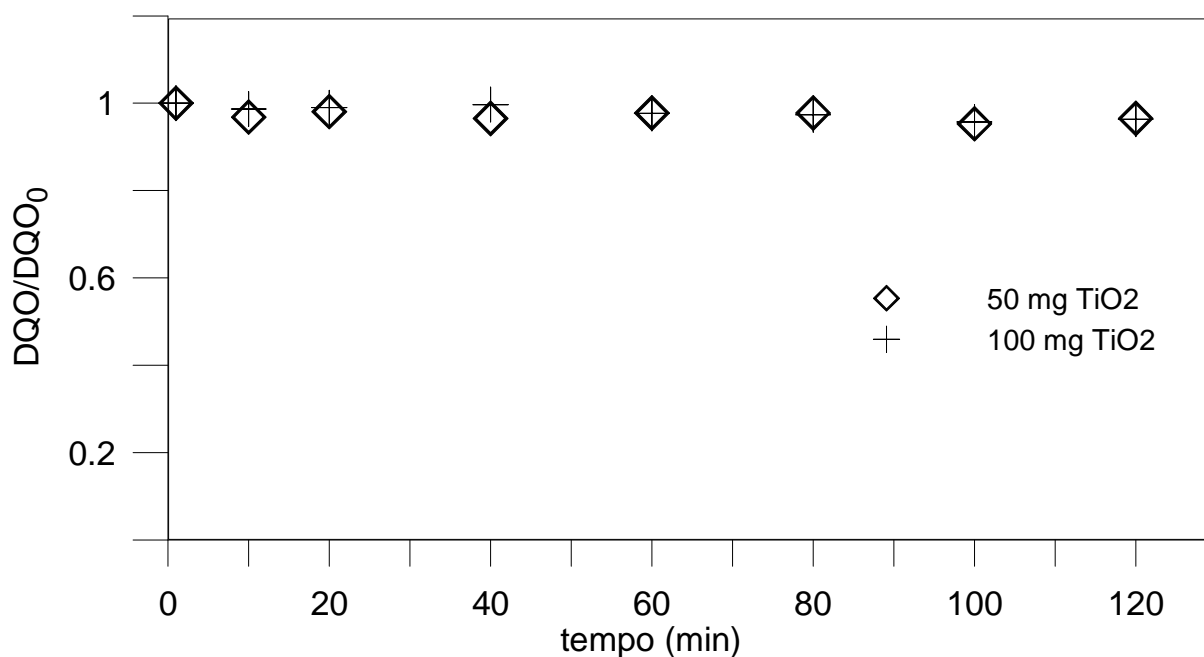


FIGURA 5.33 – ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE PARA O EFLUENTE DILUÍDO 1:5, EM REATOR DE 200 mL, LÂMPADA DE 125 W E pH 4,0.

5.6. Ozonização

5.6.1 Degradação do corante Ponceau 4R por ozonização

Para estudar a degradação do corante por ozonização trabalhou-se com a solução sintética preparada com água destilada sem ajuste de pH. Por se tratar de uma matriz muito simples, contendo um único composto orgânico, neste caso um corante azo, acreditou-se que a reação de quebra da dupla ligação poderia ser bem rápida pela ação do ozônio, agindo de maneira direta ou indireta (OGUZ *et al.*, 2005).

O mecanismo de remoção de cor ocorre principalmente pelo ataque direto do ozônio no grupo cromóforo formando produtos biodegradáveis e pequenas moléculas. Dentre estes sub-produtos estão os metabólitos orgânicos, como o ácido oxálico, que dificilmente são oxidados via ozônio molecular. Neste caso, para tentar atingir a mineralização completa, um ataque não seletivo do radical hidroxila seria mais efetivo, entretanto o pH da solução deveria ter sido ajustado para valores altos, assim a reação indireta predomina no sistema (GOTTSCALK *et al.*, 2010).

O grau de descoloração da solução sintética é bem expressivo quando comparado com o grau de mineralização dos produtos formados, como pode ser observado nas FIGURAS 5.34 e 5.35. Enquanto que em apenas 5 minutos de tratamento a descoloração da solução atingiu 99,62 %, com os 120 minutos de tratamento somente 59,67 % do Carbono Orgânico Total foi reduzido. Esta mineralização incompleta é bem típica de processos em que se emprega ozonização, segundo Chu e Ma (2000), o que ocorre é a oxidação parcial de produtos para formar, por exemplo, ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas.

Quando compara-se a eficiência de processos para a mineralização do corante nota-se que nos processos onde é utilizado o reativo de Fenton tem-se um alto grau de mineralização em relação a ozonização, no tempo de 120 minutos de reação (FIGURA 5.35).

Neamtu e colaboradores (2004) estudaram a degradação do corante azo Vermelho Disperso 354, em solução aquosa (100 mg L^{-1}), empregando os processos oxidativos Fenton (pH 3), foto-Fenton (pH 3 e lâmpada de 15 W) e ozonização (pH 6,7), por um período de 30 minutos. Os resultados obtidos nos ensaios foram similares às respostas obtidas neste trabalho comparando-se as eficiências entre os processos. Nos processos em que empregaram Fenton e foto-Fenton foram obtidos

altos percentuais de descoloração e mineralização, todos acima de 76 %. Enquanto que no processo de ozonização tanto a descoloração quanto a mineralização atingiram 29,3 % de eficiência.

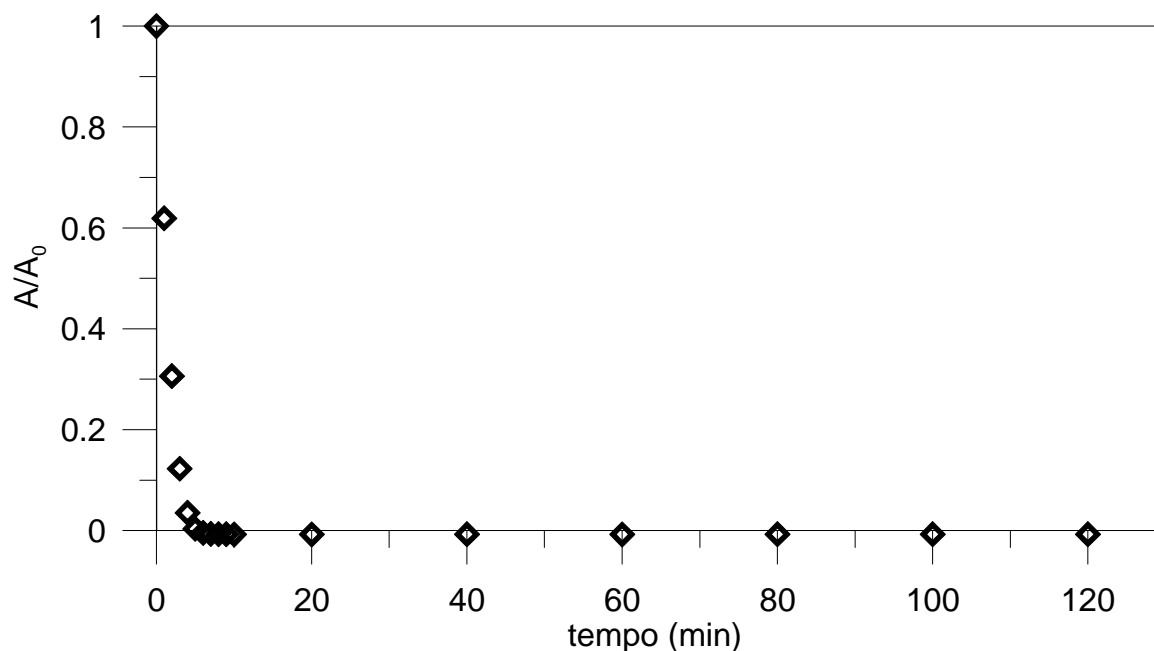


FIGURA 5.34 – DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA (5000 mL), VAZÃO DE $4,17 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$

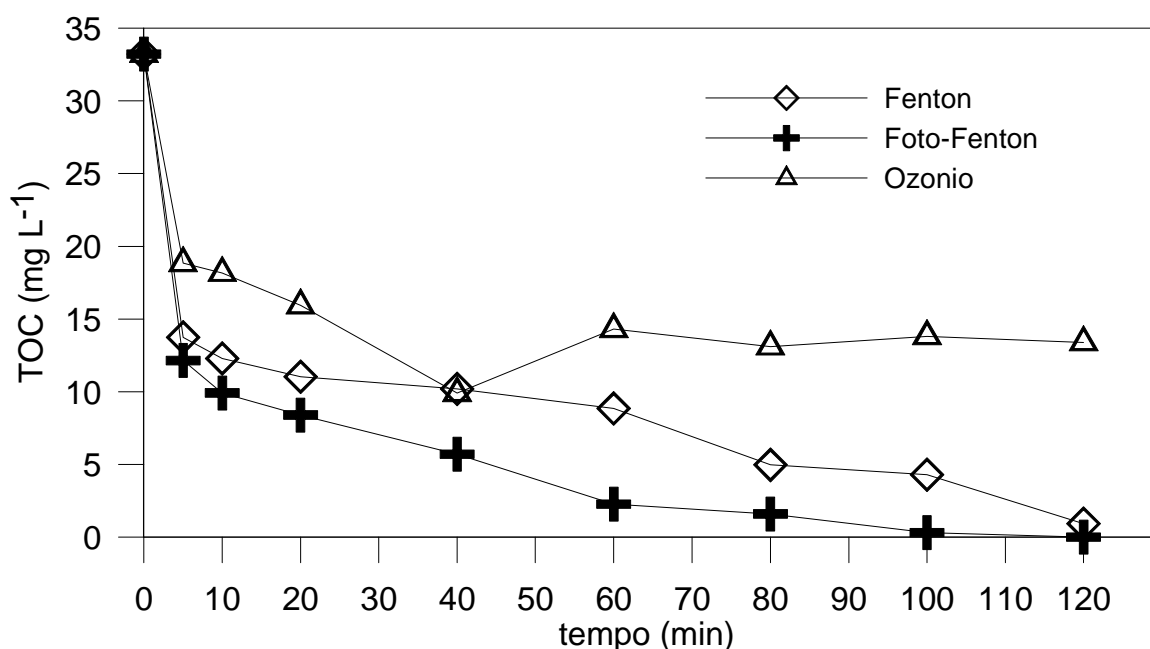


FIGURA 5.35 – COT RESIDUAL DO CORANTE PONCEAU 4R, $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA FENTON E FOTO-FENTON (500 mL) NAS CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}) E LÂMPADA UV 15 W PARA FOTO-FENTON, pH 3, OZONIZAÇÃO, 5000 mL, pH 5,85.

Segundo Oguz *et al.* (2005) a ozonização geralmente reduz menos a quantidade de Carbono Orgânico Total, usualmente os valores de remoção não excedem a 40 %, independente da concentração inicial do corante em solução.

A relevância do pH nas soluções sintéticas de corante é reportada na literatura em diversos trabalhos pois esta é uma variável que também é diretamente dependente do tipo de corante utilizado nos tratamentos. Um exemplo em que tanto o pH baixo quanto o pH alto pode degradar corantes está apresentado no trabalho realizado por Chen e colaboradores (2009). Quando utilizaram ozonização para oxidar o corante Reativo Laranja 13 o maior grau de descoloração foi obtido com pH igual a 10. Já a descoloração do corante Reativo Azul 19 ocorreu em maior proporção sob condições mais ácidas (pH 3), isto se deve à presença de estrutura aromática de antraquinona neste corante a qual é muito resistente a oxidação química. Logo, moléculas de ozônio foram mais eficientes do que o radical hidroxila para oxidar o cromóforo deste segundo corante.

5.6.2 Tratamento do efluente de indústria de balas por ozonização

O tratamento do efluente de indústria de balas por ozonização foi realizado utilizando duas condições de pH, entretanto, vale lembrar que o efluente foi utilizado sem ser diluído e sem passar por processo de pré-tratamento para remover impurezas e sólidos suspensos. Em um primeiro momento trabalhou-se com o pH natural do efluente e em um segundo momento elevou-se o pH para 11 na tentativa de conseguir melhor desempenho no processo de remoção de matéria orgânica. Nesta etapa de otimização do trabalho em função do pH, o planejamento foi desenvolvido nas condições que determinam a ação de degradação do efluente pela via direta (pH 4,7) e pela via indireta (pH 11).

A remoção de matéria orgânica do efluente de indústria de balas foi bastante limitada. Como percebe-se na FIGURA 5.36 não ocorreu decréscimo dos valores iniciais de DQO mesmo trabalhando em dois níveis de pH da solução.

Possivelmente a composição do efluente estudado não seja adequada para ser oxidada utilizando este tipo de tratamento. Segundo Beltrán (2005) o uso de ozônio é muito mais eficiente e mais utilizado para tratar efluentes que contêm fenóis, como é o caso de refinaria de petróleo, plástico, polpa, papel, têxtil, sabonetes e detergentes. Das indústrias de alimentos que contêm fenóis no

efluente, pode-se citar a que processa oliva, que possui altas concentrações de compostos fenólicos (10 g L^{-1}) (MANTZAVINOS, KALOGERAKIS, 2005) e vinícolas que produzem efluentes compostos de substâncias recalcitrantes e de alta massa molecular como polifenóis, taninos e ligninas, além de conter açúcares solúveis, álcool e ácidos (LUCAS *et al.*, 2010).

Lucas e colaboradores (2010) aplicaram a ozonização em efluente de indústria vinícola (pH 4) e com 180 minutos de tratamento conseguiram reduzir a DQO em 12% da concentração inicial. Quando a ozonização foi associada a outros métodos como O_3/UV e $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ a eficiência da degradação do efluente é significativamente maior, devido a produção de radicais altamente reativos na solução.

Comparando-se os dados obtidos de remoção de DQO para tratamento do efluente por ozonização e reagente Fenton, no presente trabalho, este último se apresentou bem mais eficiente. Van der Zee (2002) também descreve esta mesma observação quando compara estes dois processos.

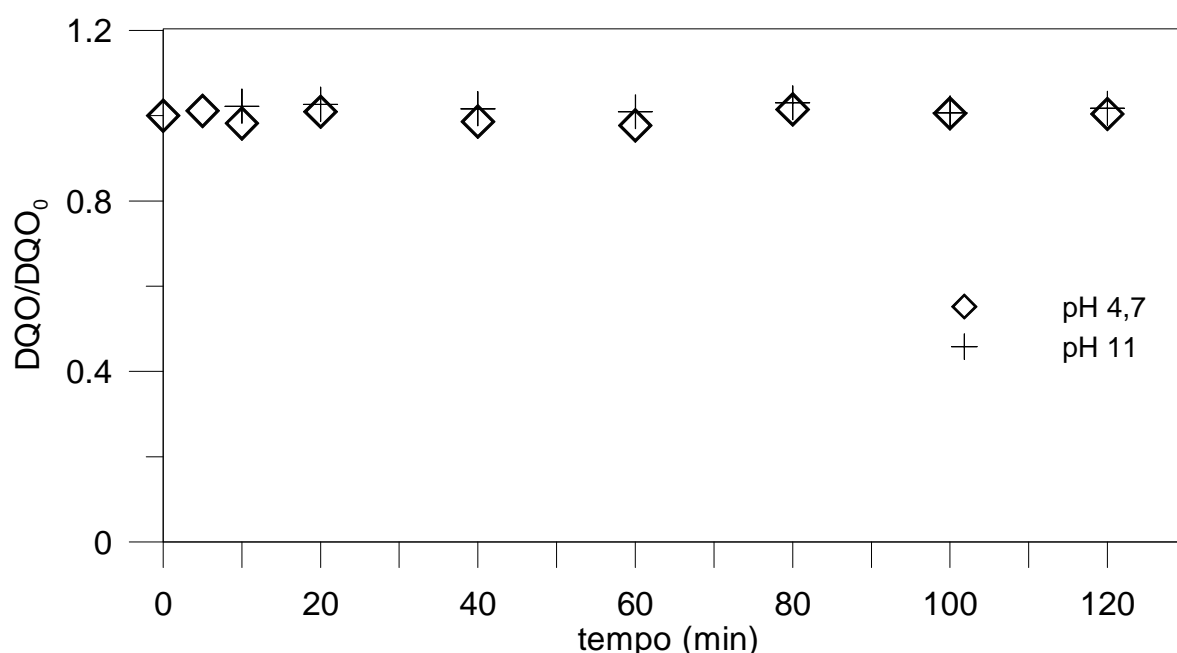


FIGURA 5.36 –DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DO EFLUENTE BRUTO (5000 mL) DURANTE O TRATAMENTO COM OZONIZAÇÃO, UTILIZANDO DOIS NÍVEIS DE pH (4,7 E 11).

Como a cor de uma água é resultante da presença de substâncias dissolvidas nela, foi realizada, nesta etapa do trabalho, a análise de cor aparente. Como o

efluente foi utilizado de forma integral, sem diluição, esta análise macro poderia também ser um indicativo de destruição de alguns compostos presentes no efluente pelo uso da ozonização.

Verifica-se na FIGURA 5.37 que a performance da remoção da cor aparente, dada pela absorbância normalizada, foi plotada em função do tempo de tratamento. Quando utilizado o pH 11 os resultados obtidos na remoção da cor aparente foram melhores do que quando utilizado pH de 4,7. Esta ligeira diferença pode ser atribuída à ação do ozônio de forma indireta envolvendo reações com o radical hidroxila.

Em um estudo realizado por SZPYRKOWICZ *et al.* (2001) utilizando solução sintética contendo três corantes e em pH de 8, ao realizar tratamento com ozônio por 210 minutos, foi obtido alto percentual de remoção de cor aparente, chegando a 90%. Foi feita ainda a determinação de DQO, e verificou-se que a remoção desta atingiu apenas 15%. Segundo os autores o ozônio reage prontamente com o corante dissolvido, pela facilidade de quebra das duplas ligações, formando compostos que são resistentes a oxidação química adicional, além disso, os autores descrevem que o ozônio reage mais lentamente com partículas coloidais.

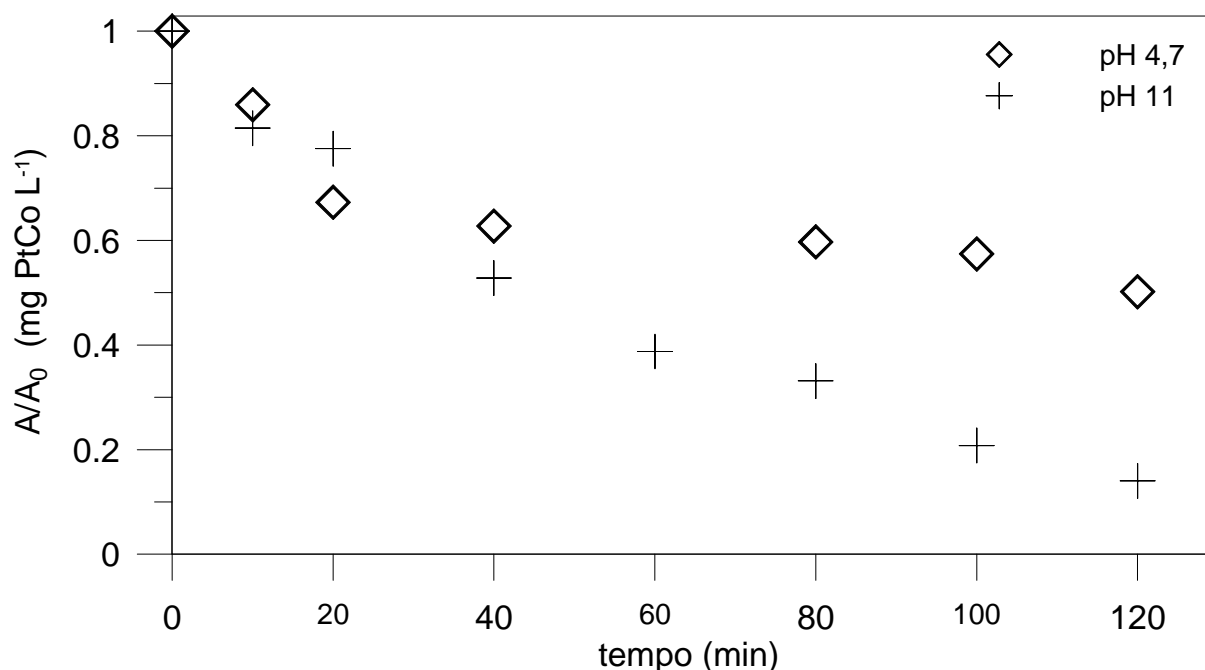


FIGURA 5.37 – REDUÇÃO DA COR APARENTE DO EFLUENTE BRUTO (5000 mL) DURANTE O TRATAMENTO COM OZONIZAÇÃO, UTILIZANDO DOIS NÍVEIS DE pH (4,7 E 11).

5.7. Análise comparativa entre os tratamentos oxidativos avançados na degradação do corante Ponceau 4R

Como já comentado no item 5.3, as condições experimentais dos processos oxidativos, como concentração de reagentes e potência de lâmpada UV, são fundamentais na eficiência de degradação de poluentes. Também é importante acertar na escolha do catalisador e do modelo do reator para projetar e operar o sistema e ajustá-lo de acordo com cada matriz aquosa a ser tratada. Como exemplificação destas exigências as FIGURAS 5.38-40 mostram que para uma mesma matriz de efluente, neste caso, feita com corante sintético Ponceau 4R e água destilada, a degradabilidade do corante sob diferentes condições experimentais de tratamento responde de forma diferente.

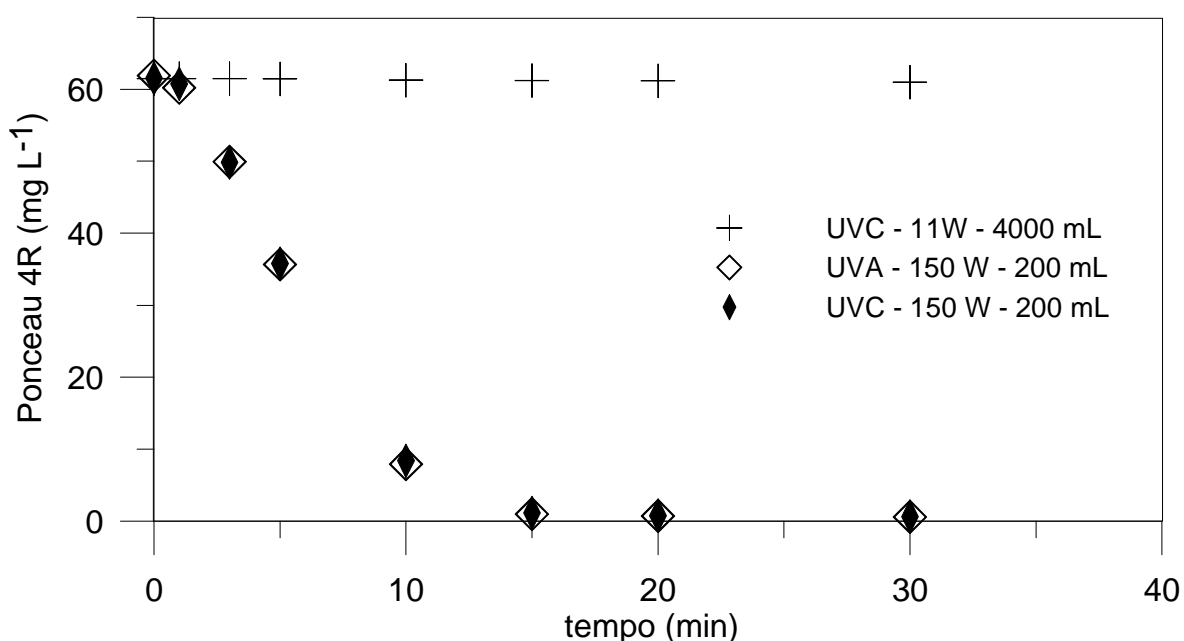


FIGURA 5.38 – EXPERIMENTOS DE FOTÓLISE PARA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R ($C_0=60 \text{ mg L}^{-1}$) E RADIAÇÃO UVC 11 W, UVA E UVC 150 W.

É possível observar nas FIGURAS 5.38 e 5.39 que utilizando somente radiação UVC 11 W e UVA 15 W (fotólise) não houve descoloração, enquanto que ao aumentar a potência da lâmpada da ordem de 10 para 150 W, a descoloração da solução por fotólise foi praticamente total nos primeiros 15 minutos de reação, chegando a 98 % de degradação do corante. A combinação de UV e H_2O_2 também não promoveu descoloração da solução. Já os processos Fenton e foto-Fenton

(FIGURA 5.39) reduziram a coloração da solução sintética em 95,97 % e 94,35 %, respectivamente, em 5 minutos de reação.

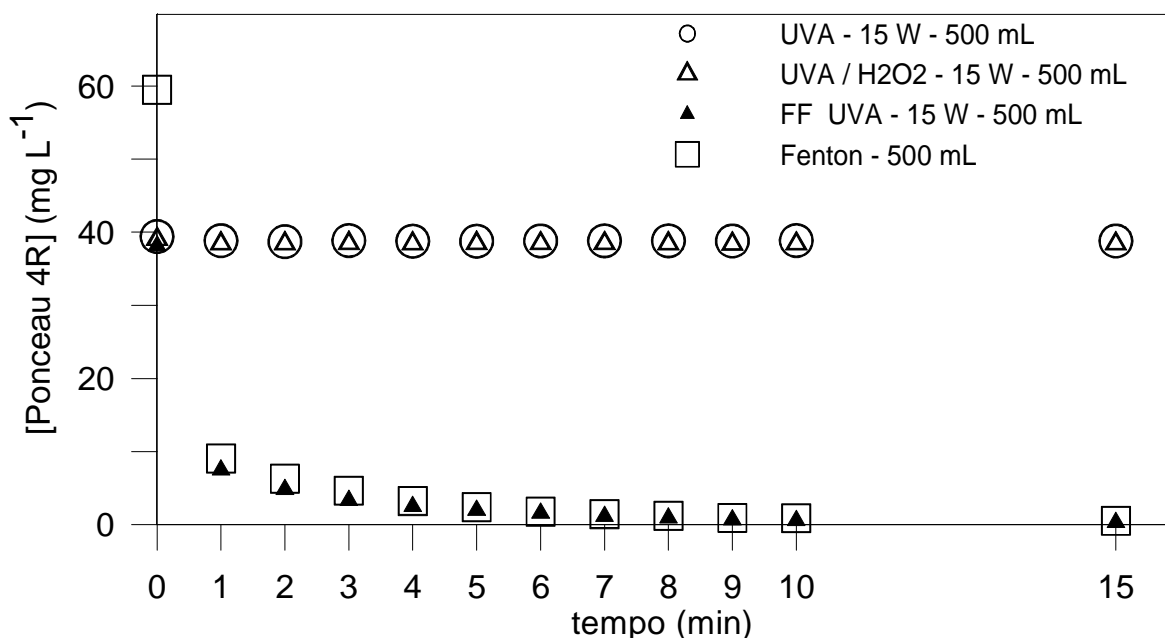


FIGURA 5.39 – DESCOLORAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ PARA REAÇÃO FENTON E $C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$ PARA AS REAÇÕES FOTO-FENTON, UVA E UVA/ H_2O_2).

Os resultados de descoloração da solução sintética com o corante Ponceau 4R utilizando os processos oxidativos de fotocatalise e ozonização também apresentaram boa eficiência nos primeiros minutos de tratamento. Mesmo considerando uma expressiva disparidade entre os métodos oxidativos e volume de reação, usado neste tratamento, é possível concluir que a geração de radical hidroxila na solução reacional é significativa e resulta em um tratamento satisfatório em relação a descoloração.

Os resultados obtidos na descoloração por fotocatalise foram de 99,09 % utilizando 100 mg de TiO_2 em 200 mL de solução e 98,74 % quando utilizado 50 mg de TiO_2 em 200 mL de solução, com 20 minutos de tratamento, enquanto que para a ozonização, a descoloração foi de 99,62 % em apenas 5 minutos de tratamento.

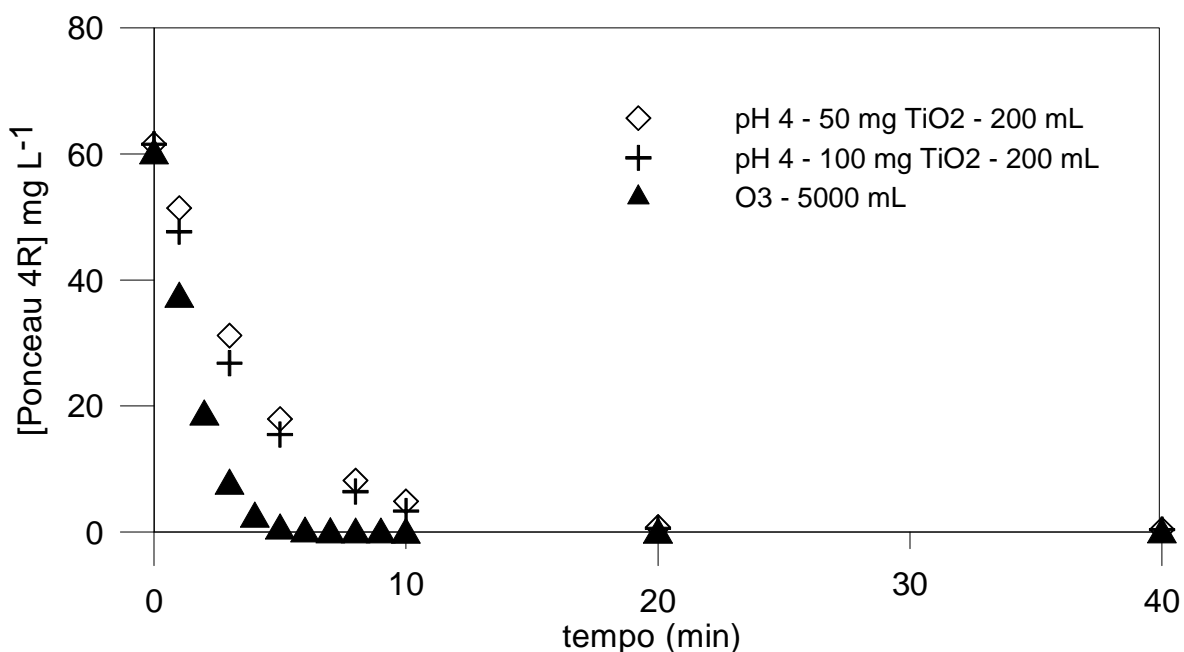


FIGURA 5.40 – DESCOLORAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O CORANTE PONCEAU 4R ($C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$) PARA OZONIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE.

Para facilitar a visualização da eficiência relativa dos diferentes processos de tratamento apresentados na discussão acima, os dados de percentual de descoloração e do tempo de tratamento da solução sintética são apresentados na TABELA 5.7. O melhor resultado obtido foi com o uso da ozonização. Quanto aos processos de fotólise e fotocatálise que empregaram a lâmpada de 150 W percebe-se que o rendimento na descoloração foi muito parecido, o que pode ser atribuído ao poder de radiação da lâmpada usada e não da reação de degradação catalizada pelo uso do TiO_2 .

TABELA 5.7 – EFICIÊNCIA RELATIVA NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA COM USO DE DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO

Tipos de tratamento	Eficiência relativa (%)	Tempo de tratamento (min)
UVC 11 W – Fotólise	-	30
UVA 15 W – Fotólise	-	15
UVA 150 W – Fotólise	98,83	20
UVC 150 W – Fotólise	98,73	20
UVA 15 W / H_2O_2	-	15
Fenton	99,22	20
foto-Fenton UVA 15 W	97,56	20
50 mg de TiO_2 UVC 150 W - Fotocatálise	98,74	20
100 mg de TiO_2 UVC 150 W - Fotocatálise	99,09	20
Ozonização	99,62	5

Pela determinação de Carbono Orgânico Total, realizada em cada tratamento oxidativo, foi possível verificar que todos os processos adotados para promover a mineralização do corante foram capazes de reduzir em mais do que 50 % do TOC inicial. A FIGURA 5.41 indica o grau de mineralização, em percentual, por ordem decrescente de eficiência, sendo de 99,95 %, 98,04 %, 97,20 % e 59,67 % para foto-Fenton, Fotocatálise, Fenton e Ozonização, respectivamente.

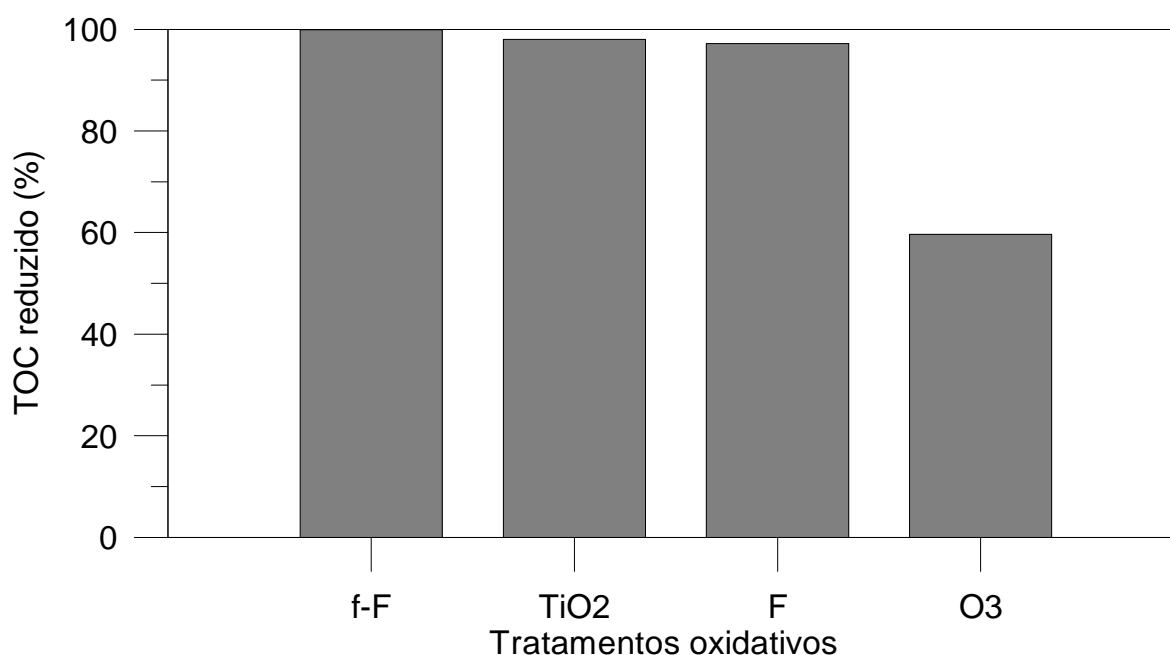


FIGURA 5.41 – REDUÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL OBTIDO NOS RESPECTIVOS PROCESSOS OXIDATIVOS NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE PONCEAU 4R COM 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.

5.8. Análise comparativa entre os tratamentos oxidativos avançados no tratamento de efluente de indústria de balas

A comparação entre os processos de tratamento do efluente (FIGURA 5.41) está baseada nas melhores condições operacionais utilizadas em cada um destes, conforme descrição apresentada na TABELA 5.8.

TABELA 5.8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NOS DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE

FOTO-FENTON	Lâmpada UV	15 W
	[Fe ²⁺]	50 mg L ⁻¹
	[H ₂ O ₂]	1500 mg L ⁻¹
	pH	3,0
	Tempo de reação	180 min
FENTON	Diluição do efluente	1:5
	Diluição do efluente	1:5
	[Fe ²⁺]	50 mg L ⁻¹
	[H ₂ O ₂]	1000 mg L ⁻¹ **
	pH	3,0
FOTOCATÁLISE	Tempo de reação	120 min
	Diluição do efluente	1:5
	Lâmpada UV	125 W
	pH	4,0
	Massa TiO ₂	50 mg 200 mL
OZONIZAÇÃO	Tempo de reação	120 min
	Vazão de ozônio	4,17 g h ⁻¹
	pH 1	4,7
	pH 2	11
	Tempo de reação	120 min

Uma vez que os processos oxidativos avançados são amplamente estudados por serem reconhecidamente eficientes na remoção de inúmeros substratos orgânicos, inclusive os denominados recalcitrantes (KOPRIVANAC, KUSIC, 2009; GOGATE, PANDIT, 2004), os resultados obtidos para os processos adotados neste trabalho permitem classificar este efluente como sendo altamente resistente aos processos oxidativos avançados, pois como mostra a FIGURA 5.41, mais do que 50% de carga orgânica permaneceu no efluente tratado pelos diferentes tipos de processos, por um tempo de 120 minutos. Os métodos que se destacaram por promover a maior redução de matéria orgânica foram os que utilizaram o reativo de Fenton.

Os processos oxidativos avançados geram demanda considerável com custos de reagentes e energia elétrica e por isso são alternativas de tratamento para efluentes que não são biologicamente degradados. Além disso, estes processos são indicados para tratamento de efluentes que possuam uma carga orgânica, expressa em Demanda Química de Oxigênio, menor do que 5 g L⁻¹, e quanto maior esta carga

orgânica, tão maior será o consumo de reagentes para tornar o processo eficiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

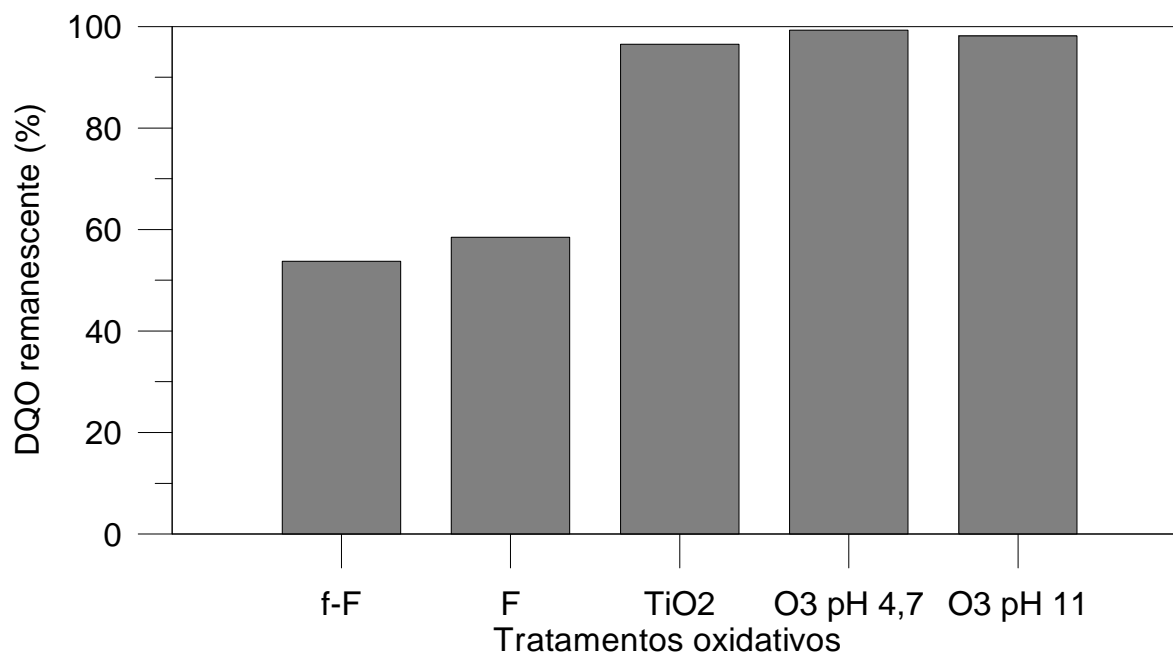


FIGURA 5.42 – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO REMANESCENTE PARA OS RESPECTIVOS PROCESSOS DE TRATAMENTOS DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE BALAS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, VIDE TABELA 5.7.

Para tratamento de efluentes com alta carga orgânica, como é o caso do efluente estudado neste projeto, operações físicas, como diluição, coagulação e floculação, são imprescindíveis para reduzir a carga inicial e remover toda a matéria em suspensão. Na indústria, a escolha apropriada de técnicas de pré-tratamento com processos oxidativos pode interferir positivamente ou não nos tratamentos convencionais subsequentes (como o biológico), pois a eficiência destes depende dos níveis de toxicidade alcançados nestes pré-estágios que usam técnicas de oxidação. A eficiência do processo biológico é aumentada quando recebe poluentes biodegradáveis.

Para o tratamento de efluentes de indústria de balas, os processos oxidativos avançados tornam-se necessários para a mineralização dos corantes, visto que o emprego de corantes sintéticos, não biodegradáveis, é o que predomina nas indústrias de balas. Como as balas e doces em geral têm um apelo muito forte na coloração, estes necessitam de corantes com alta estabilidade principalmente devido

ao longo período de prateleira que esses produtos possuem. Sob ponto de vista econômico seria interessante aplicar os processos oxidativos avançados em uma etapa preliminar ao tratamento biológico para eliminar a toxicidade do efluente e tornar os poluentes biodegradáveis (MOTA *et al.*, 2008; GOGATE, PANDIT, 2004). Mas é importante estar atento aos tempos de tratamento do efluente por métodos oxidativos pois curtos períodos de tratamento promovem a redução de cor pela quebra do cromóforo e geram substâncias mais tóxicas que o próprio corante, como é o caso das aminas aromáticas, e estas, em particular, devem ser o maior alvo na busca da eficiência dos tratamentos.

A partir da escolha apropriada de método oxidativo para tratar um determinado efluente é importante operar o sistema de acordo com as condições ótimas exigidas por estes métodos, ou seja, pH, concentração dos reagentes, radiação, oxigenação, projeto dos reatores, etc. Uma extensiva revisão sobre tais condições operacionais é reportada na literatura por Gogate e Pandit (2004) e Koprivanac e Kusic (2009).

Baseado no exposto acima e em função da elevada DBO (4.040 mg L^{-1}) e DQO ($8.338 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) seria conveniente utilizar os POA, em particular o processo Fenton, após etapas de pré-tratamento (físico e químico), em uma etapa anterior à lagoa biológica para degradar os poluentes remanescentes e torná-los biodegradáveis.

6 - CONCLUSÕES

Neste estudo as determinações de Demanda Química de Oxigênio, que revela o grau de oxidação da matéria orgânica; Carbono Orgânico Total, que dá um indicativo do grau de mineralização do corante; e monitoramento da degradação do corante, foram usados como parâmetros para avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados aplicados em uma solução sintética do corante alimentício Ponceau 4R e em um efluente de indústria de balas. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apontadas:

A eficiência na *remoção* do corante, nas condições adotadas para os diferentes processos, seguiu a seguinte ordem por tipo de processo oxidativo: $O_3 > H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2/Fe^{2+}$. Enquanto que a ordem dos processos que atingiram melhor eficiência na *mineralização* do corante foi: $UV/H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > H_2O_2/Fe^{2+} > O_3$.

Nos processos Fenton e foto-Fenton para o tratamento da solução contendo o corante observou-se uma expressiva redução do TOC, quando comparado ao processo de ozonização, apesar de que este tenha sido mais eficiente para remover a cor da solução. Com base neste resultado e considerando que a mineralização do corante é fundamental, o processo de ozonização não se torna atrativo para a degradação deste corante, já que os sub-produtos gerados pela quebra dele são mais tóxicos que a substância original.

Considerando que o processo fotocatalítico apresentou eficiência próxima à dos processos Fenton e foto-Fenton quanto à descoloração e mineralização do corante, talvez seu uso não se justifica visto que o custo do semicondutor, associado ao custo do consumo energético da lâmpada de 150W utilizada neste trabalho, possa tornar o processo mais oneroso, mesmo que no processo foto-Fenton também se utiliza radiação, mas neste trabalho a lâmpada utilizada foi de 15W.

Ainda neste contexto, a utilização do processo Fenton destacou-se dentre os demais pois permitiu uma boa redução da demanda energética, exigida pelos processos foto-Fenton e fotocátalise, que necessitam de fonte de radiação, e pelo processo de ozonização que necessita de um concentrador de oxigênio além de um gerador de ozônio.

Quanto aos experimentos para tratamento de um efluente de indústria de balas, de maneira geral, o percentual máximo de remoção de DQO não atingiu 50 %

de oxidação dos poluentes pelo emprego dos quatro processos utilizados neste estudo. A ordem de classificação dos métodos de acordo com os melhores resultados de determinação de DQO foi: $UV/H_2O_2/Fe^{2+} > H_2O_2/Fe^{2+} > UV/TiO_2 > O_3$.

Novamente se destacaram os processos que utilizaram o reagente Fenton, H_2O_2 e Fe^{2+} , que reduziram a DQO na ordem de 40 %. Enquanto que o processo fotocatalítico reduziu no máximo 4 % e a ozonização 2 % da DQO inicial do efluente. Acredita-se que em todos os tratamentos, o fator limitante da eficiência da oxidação tenha sido a complexidade da matriz tratada e sua alta carga de poluentes resistentes ao ataque do radical hidroxila, já que o efluente tratado pelos POA não recebeu pré-tratamento para reduzir a DQO inicial.

A partir dos resultados obtidos na oxidação do efluente utilizado neste estudo é possível concluir que o processo Fenton se apresenta como uma alternativa estratégica de remoção de diversos poluentes, inclusive os recalcitrantes, como é o caso de corantes sintéticos além de economicamente viável pois dispensa gastos energéticos.

Uma possível associação deste processo, inserido em uma estação de tratamento de efluentes de indústria de balas, seria sua implementação após um pré-tratamento o qual consiste basicamente de remoção de gordura, coagulação e sedimentação, para remover as partículas suspensas e coloidais, sendo que estas operações basicamente reduzem a carga orgânica. Na sequência então, os poluentes que não foram degradados ou removidos por este pré-tratamento, e que são tipicamente recalcitrantes, como os corantes, podem ser oxidados pelo processo Fenton que pode ser implementado na sequência.

Essa alternativa permitiria a oxidação dos poluentes recalcitrantes, tais como os corantes e em especial os produtos secundários gerados pela degradação destes, os quais normalmente apresentam maior toxicidade que a substância original.

Além disso, como é característico destes processos oxidativos, tem-se a transformação de poluentes não-biodegradáveis em substâncias biodegradáveis, o que permite uma maior eficiência dos processos biológicos, sendo estes geralmente utilizados como a última etapa de polimento do efluente antes do despejo final.

Esta configuração de estação de tratamento de efluente de uma indústria de balas (remoção de gordura – coagulação – sedimentação – processo Fenton – lagoa

biológica) certamente permite que sejam alcançados os padrões exigidos para o lançamento de efluentes em corpos receptores.

Estrategicamente é possível ainda aumentar a eficiência do processo Fenton, inserido nesta configuração acima sugerida, com uma possível adaptação e construção do equipamento para que se possa aproveitar a fonte irradiação natural que é a luz solar. Desta forma trabalha-se também com processo foto-Fenton, potencializando a oxidação dos compostos, regenerando um dos reagentes, o Fe^{2+} sem utilizar recursos energéticos.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar análises cromatográficas e de espectrometria de massa em concomitância com os processos oxidativos avançados utilizados neste projeto para caracterizar os sub-produtos formados pela oxidação do corante, como por exemplo alguns dos ácidos alifáticos e monocarboxílicos, os quais são tipicamente encontrados nas soluções de trabalho, pela degradação do corante. Com isto é possível dar um indicativo mais preciso sobre o grau de mineralização do corante, conseguido pelo uso dos processos oxidativos estudados.

Realizar os experimentos de fotocatalise acrescentando um sistema de injeção de oxigênio na solução a ser tratada tanto para o corante como para o efluente e verificar se há alguma melhora na eficiência do tratamento, visto que a oxigenação da solução auxilia na manutenção do oxigênio dissolvido na solução e aumenta as taxas iniciais de reação fotocatalítica.

8 – REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.; LOW, G. K.-C.; MATTHEWS, R. W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*. V. 94, p. 6820-6825, 1990.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12614. Método de incubação a 20°C, cinco dias. Rio de Janeiro, 1992.

ALATON, I. A.; TURELI, G.; HANCI, T. O. Treatment of azo dye production wastewater using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V. 202, p. 142-153, 2009.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*. v. 27, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, M. R.; STEPHANI, R.; SANTOS, H. F.; OLIVEIRA, L. F. C. Spectroscopic and theoretical study of the “Azo”-Dye E124 in condensate phase: Evidence of a dominant hydrazo form. *Journal of Physical Chemistry A*. v. 114, p. 526-534, 2010.

ALTINOZ, S.; TOPTAN, S. Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*. V. 16, p. 517-530, 2003.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. v. 53, p. 51–59, 1999.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industria effluents – available methos and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. V. 4, p. 245-273, 2005.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos: Produtos protéicos – Subcategoria: bebidas não alcoólicas a base de soja. Resolução nº25, 2005.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5: Balas, confeitos, bombons, chocolates e similares. Resolução nº 387, 1999a.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 16: Bebidas. Resolução nº 389, 1999b.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 19: Sobremesas. Resolução nº 388, 1999c.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., Method 5220, 1995.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., Method 5210, 2005a.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., Method 5220 B, 2005b.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., Method 2540 D, 2005c.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., Method 2540 E, 2005d.

ARAMI, M; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Colloid and Interface Science. V. 288, p. 371-376, 2005.

BANKS, C. J.; WANG, Z. Treatment of meat wastes In: Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment, 2nd edition, Revised and expanded. WANG, L. K.; HUNG, Y-T.; LO, H. H. CRC Press, 2004.

BAUMGARTEN, M. G. Z. A eutrofização das águas de uma enseada do estuário da Lagoa dos Patos (RS) protegida pela legislação ambiental. Fepam em Revista. V. 3, p. 34-42, 2010.

BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. Handbook of Natural Colorants. Ed. John Wiley & Sons Ltda. 2009.

BELTRÁN, F. J. Ozone-UV Radiation-Hydrogen Peroxide Oxidation Technologies. In: Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications. Ed TARR, M. A. Edit. Marcel Dekker, 2003.

BELTRÁN, F. J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. CRC Press. 2005.

BERDICK, M., Safety of food colors. In: Nutritional toxicology (ed. J. N. Hatchcock) Ed Academic Press. v 1. p. 383-434, 1982.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F.O. Química do processamento de alimentos. 3 ed, Ed Varela, 2001.

BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SLMINEN, S.; THORNGATE, J. H. Food Additives. Ed Marcel Dekker. 2002.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Alice-Web. Disponível em <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso: 01, junho, 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa Nº 24, 08 de setembro de 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 44, de 1977. Publicada no Diário Oficial da União - Seção I, 01/02/78 e 24/04/78.

CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENEDITO, D. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research*. V. 31, n 8, p. 1985-1995, 1997.

CEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 70/2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLIGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*. V. 35, p. 1047-1051, 2001.

CHEN, L. C. Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. *Water Research*. V. 34, p. 974-982, 2000.

CHEN, J. P.; YANG, L.; WANG, L. K.; ZHANG, B. Ultraviolet Radiation for Disinfection. In: *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Ed: WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. Ed. Humana Press, 2004.

CHEN, T. Y.; KAO, C. M.; HONG, A.; LIN, C. E.; LIAND, S. H. Application of ozone on the decolorization of reactive dyes – Orange-13 and Blue-19. *Desalination*. V. 249, p. 1238-1242, 2009.

CHEQUER, F. M. D.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. Azo Dyes and Their Metabolites: Does the Discharge of the azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks? In: *Advances in Treating Textile Effluent*. Ed. HAUSER, P. J. InTech. 2011.

CHITTRAKORN, S. Use of ozone as an alternative to chlorine for treatment of soft wheat flours. 102 pg. PhD Dissertation. Grain Science and Industry, Kansas State University: Manhattan, KS. 2008.

CHRISTIE, R. M. *Colour Chemistry*. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry. 2001.

CHU, W.; MA, C. W. Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials. *Chemosphere*. V. 37, p. 961-974, 1998.

CHU, W.; MA, C. W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research*. V. 34, p. 3153-3160, 2000.

COSTA, A. P. J.; SILVA, A. L.; MARTINS, R. S. Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori Alimentos LTDA. *Revista Eletrônica de Graduação UNIVEM*. v 1, ano 2, 2009.

DAMODAR, R. A.; YOU, S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. *Separation and Purification Technology*. V. 71, p. 44-49, 2010.

DEL GIOVINE, L.; BOCCA, A. P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis. *Food Control*. v. 14, p. 131-135, 2003.

DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. V. 37, p. 489-538, 2007.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*. V. 40, p. 2583–2595, 2005.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. V. 146, p. 334-340, 2007.

DINCER, A. R.; KARAKAYA, N.; GUNES, E.; GUNES, Y. Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H₂O₂. *Global NEST Journal*. V. 10, p. 31-38, 2008.

DI PALMA, L.; ALIMONTI, C.; LAUSDEI, D.; MECOZZI, R. In situ technologies for hazardous material contaminated soils and groundwater: the case of MTBE. In: *Trends in Hazardous Materials Research*. Ed. BOOKING, E. C. Editora Nova Science Publishers. p 137-164, 2006.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our Food in The Last and Next Millennium. *International Journal of Food Science and Technology*. V. 35, p. 5-22, 2000.

DULOVA, N.; TRAPIDO, M. Application of Fenton's Reaction for Food-processing Wastewater Treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. V. 14, p. 9-16, 2011.

EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS); Scientific Opinion on the re-evaluation of quinoline yellow (E104) as a food additive. *EFSA Journal*; v 7, n 11, 2009a.

EFSA Journal (European Food Safety Authority) Scientific Opinion on the re-evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a food additive. V. 7, p. 1-39, 2009b.

EL-DESOKY, H. S.; GHONEIM, M. M.; ZIDAN, N. M. Decolorization and deradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solution by the electrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination*. V. 264, p. 143-150, 2010.

ENAYATZAMIR, E.; TABANDEH, F.; YAKHCHALI, B.; ALIKHANI, H. A.; COUTO, S. R. Assessment of the joint effect of laccase and cellobiose dehydrogenase on the decolouration of different synthetic dyes. *Journal of Hazardous Materials*. V. 169 176–181, 2009.

ESPINOZA, M. W.; PAZ, A. M. A. S.; RIBAS, M. L. O.; SANGOI, R. F.; BURSZTEIN, S. Índices para o cálculo simplificado de cargas orgânica e inorgânica presentes em efluentes líquidos industriais. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, de 3 a 8 de dezembro de 2000.

FAHMI, M. R.; ABIDIN, C. Z. A.; RAHMAT, N. R. Characteristic of Colour and COD Removal of Azo Dye by Advanced Oxidation Process and Biological Treatment. *International Conference on Biotechnology and Environment Management IPCBEE*. Singapura. V. 18, p. 13-18 , 2011.

FERNANDEZ, J.; KIWI, J.; LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*. V. 151, p. 213-219, 2002.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. V. 30, p. 953-971, 2004.

GALAMBOS, I.; MOLINA, J. M.; JÁRAY, P.; VATAI, G.; BEKÁSSY-MOLNÁR, E. High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration. *Desalination*. v. 162, p.117-120, 2004.

GENÇ, N. Photocatalytic oxidation of a reactive azo dye and evaluation of the biodegradability of photocatalytically treated and untreated dye. *Water S.A.* v. 30, p. 399-405, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. V. 8, 501-551, 2004.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagen and photo-Fenton for the degradation os nitrophenols: a comparative estudy. *Chemosphere*. V. 46, p. 913-922, 2002.

GOMES, J. I. N. R. *Estrutura e propriedades dos corantes*, Braga, 2001.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applicaions*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.

GRČIĆ, I.; VUJEVIĆ, D.; ŠEPČIĆ, J.; KOPRIVANAC, N. Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: A case study. *Journal of Hazardous Materials*. v. 170, p. 954-961, 2009.

HATHCOCK, J. N.; RADER, J. I. Aditivos, contaminantes e toxinas naturais de alimentos. In: Shils, M.; Olson, J.; Shike, M. (Eds.), *Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença* (9 ed) Ed Manole, São Paulo, 2003.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. V. 95, p. 69-96, 1995.

HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*. V. 58, p. 1409-1414, 2005.

HU, X.; LEI, L.; CHEN, G.; YUE, P. L. On the degradability of printing and dyeing wastewater by wet air oxidation. *Water Research*. V. 35, p. 2078-2080, 2001.

HUANG, H. Y.; SHIH, Y. C.; CHEN, Y. C. Determining eight colorants in milk beverages by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*. v. 959, p. 317-325, 2002.

ISO 8245. International Standardization for Organization – Water Quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), 1999.

KANG, S. F.; CHANG, H. M. Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent. *Water Science and Technology*. v. 36, p. 215-222, 1997.

HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Willey-VCH, Weinheim, 2003.

KANG, S. F.; LIAO, C. H. CHEN, M. C. Peroxidation and coagulation of textile wastewater by de Fenton process. *Chemosphere*. v. 46, p. 923-928, 2002.

KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*. V. 141, p. 581-590, 2007.

KIPRIANOV, A. I. Absorption Spectra of Organic Dyes Containing Two Chromophores. *Russian Chemical Reviews*. V. 40, p. 594-607, 1971.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DIAGGER, G. T. The effects of Fenton's reagent pre-treatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. *Water Research*. V. 33, p. 2561-2568, 1999.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. AOP as an effective tool for the minimization of hazardous organic pollutants in colored wastewater: chemical and photochemical processes. In: *Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis*. Edited by LEWINSKY, A. A. Ed Nova Science Publishers, New York, 2007.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters*. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009.

KROYER, G. T. Impact of food processing on the environment- an overview. *LWT – Food Science and Technology*. v. 28, p. 547-552, 1995.

KUSIC, H.; BOZIC, A. L.; KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. Dyes and Pigments. V. 74, p. 380-387, 2007.

KUSIC, H.; JURETIC, D.; KOPRIVANAC, N.; MARIN, V.; BOŽIĆ, A.L. Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation. Journal of Hazardous Materials. V. 185, p. 1558–1568, 2011.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of *p*-chlorphenol oxidation by Fenton's reagent. Water Research. V. 33, p. 2110-2118, 1999.

LEWINSKY, A. A. Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis. Ed. Nova Science Publishers, 2007.

LIU, C. C.; HSIEH, Y. H.; LAI, P. F.; LI, C. H.; KAO, C. L. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV-TiO₂ process. Dyes and Pigments. V. 68, p. 191-195, 2006.

LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, Y. T. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton process. Dyes and Pigments. v. 73, p. 1-6, 2007.

LUCAS, M. Reuso de soluções de corantes básicos, pós-tratamento fotoeletroquímico, para tingimentos de fibras acrílicas. Dissertação Programa de Pós-graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Regional de Blumenau, 2006.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments. V. 71, p. 236-244, 2006.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; PUMA, G. L. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. Separation and Purification Technology. v. 72, p. 235-241, 2010.

LUNING, P.; Van der SPIEGEL, M.; MARCELIS, W. J. Colorants and Food Quality Management. In: Food Colorants: Chemical and Functional Properties. SOCACIU, C. CRC Press, 2008.

MA, M.; LUO, X.; CHEN, B.; SU, S.; YAO, S. Simultaneous determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in foodstuff by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography a*. v. 1103, p. 170-176, 2006.

MACRAE, R.; RONINSON, R. K.; SDLER, M. J. *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition*. Vol 2, Ed Academic Press, 1993.

McGINNIS, B. D.; ADAMS, V. D.; MIDDLEBROOKS, E. J. Degradation of ethylene glycol using Fenton's reagent and UV. *Chemosphere*. v. 45, p. 101-108, 2001.

MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N. Treatment of olive Mill effluents Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes – an overview. *Environment International*. V. 31, p. 289-295, 2005.

MARMION, D. M. *Handbook of U.S. colorants: foods, drugs, cosmetics, and medical devices*. 3 ed. Ed. John Wiley & Sons, 1991.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.; STULP, S. Aplicação de Fotólise Direta e UV/H₂O₂ a Efluente Sintético contendo diferentes Corantes Alimentícios. *Química Nova*, v. 33, p. 384-388, 2010.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 87, p. 105-145, 2009.

MASOMBOON, N.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M.-C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Material*. V. 176, p. 92-98, 2010.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. Use of ozone and other strong oxidants for hazardous waste management. In: *Environmental oxidants*. NRIAGU, J. O.; SIMMONS, M. S. Ed. Wiley-Interscience publication, 1994.

MERCOSUL. Regulamento Técnico Mercosul sobre "Lista geral harmonizada de aditivos alimentares e suas classes funcionais". Resolução nº 11, 2006.

METCALFE, D. D.; SAMPSON, H. A.; SIMON, R. A. *Food allergy. Adverse reactions to foods and food additives*. Blackwell Publishing, 2003.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, F. F.; BELTRAMA, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK, A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. V.2, p. 122-142, 2008.

MURMANN, J. P. *Knowledge and Competitive Advantage: The Coevolution of Firms, Technology, and National Institutions* (Cambridge Studies in the Emergence of Global Enterprise). Cambridge University Press, 2004.

MUTHUKUMAR, M.; SARGUNAMANI, D.; SELVAKUMAR, N.; VENKATA RAO, J. Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment. *Dyes and Pigments*. V. 63, p. 127-134, 2004.

NEAMTU, N.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V. 161, p. 87-93, 2003.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. *Dyes and Pigments*. V. 60, p. 61-68, 2004.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3ª edição. Editora da Unicamp. São Paulo, 2007.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. v. 98, p. 33-50, 2003.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*. v. 72, p. 219-226, 2000.

OGUZ, E.; KESKINLER, B.; ÇELİK, Z. Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor. V. 64, p. 101-108, 2005.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANÇA, M. D.; SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts

based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*. V. 92, p. 563-572, 2011.

ORTIZ, I. M. Life cycle assessment as a tool for green chemistry: Application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment. Doctorat en Ciències Ambientals. Universitat Autònoma de Barcelona. 2006.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*. V. 59, p. 73–84, 2007.

PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L.; VUJEVIC, D.; DRAGICEVIC, S. K.; KUSIC, H.; PETERNEL, I. Advanced Oxidation Processes in Azo Dye Wastewater treatment. *Water Environment Research*. v. 78, p. 572-579, 2006.

PEDROSO, K. Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação e ozonização. Dissertação Programa Pós-Graduação em Engenharia Urbana da Universidade Estadual de Maringá, 2012.

PENG, R. Y.; FAN, H. J. Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. *Dyes and Pigments*. V. 67, p. 153-159, 2005.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR, M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of blank liquor, cellulose and textile Mill effluents. *Chemosphere*. v. 36, p. 2119-2133, 1998.

PERALTA-ZAMORA, P. KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C. REYES, J.; DURAN, N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*. v. 38, p. 835-852, 1999.

PERATHONER, S.; CENTI, G. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Topics in Catalysis*. V. 33, p. 207-224, 2005.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N. KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*. V. 40, p. 525-532, 2006.

PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*. V. 29, p. 1837-1844, 1995.

PINTEA, A. M. Quality and Safety of Food Colorants. In: *Food Colorants: Chemical and Functional Properties*. Ed: SOCACIU, C. Ed. CRC Press, 2007.

POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Stat of the art. *Water Air Soil Pollution*. v. 205, p. 187-204, 2010.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes Artificiais em Alimentos. *Alimentos e Nutrição*. v. 14, p. 237-250, 2003.

RABEK, J. F. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*. Ed Chapman & Hall, 1995.

RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*. v. 107, p. 68-76, 2005.

RAMJEAWON, T. Cleaner production in Mauritania cane-sugar factories. *Journal of Cleaner Production*. V. 8, p. 503-510, 2000.

RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. *Journal of Hazardous Materials B*. v. 120, p. 231-241, 2003.

RAY, M. B.; CHEN, J. P.; WANG, L. K.; PEHKONEN, S. O. Advanced Oxidation Process. In: *Advanced physicochemical treatment process*. Edited by WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. Ed. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2004.

RICCIARDI, M. Wastewater treatment by high efficiency heterogeneous photo-Fenton process. *Doutorado em Engenharia Química*. Università Degli Studi di Salerno. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Fisciano, Itália, 2006.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. *Tratamento de água, tecnologia atualizada*. Ed. Edgard Blucher Ltda, 2ª impressão, 1998.

RIZZO, L.; LOFRANI, G.; GRASSI, M.; BELGIORNO, V. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation process. Separation and Purification Technology. V. 63, p. 648-653, 2008.

SADIK, W. A.; NASHED, A. W.; EL-DEMERDASH, A. G. M. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V. 189, p. 135-140, 2007.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Water Research. v. 31, p. 787-798, 1997.

SALEM, M. A.; ABDEL-HALIM, S.T.; EL-SAWY, E. H. M.; ZAKI, A. B. Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂. Chemosphere. V. 76, p. 1088-1093, 2009.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. Química Nova. p. 1-7, publicado na web em 23/1/12

SANTOS, M. E. Análise simultânea dos corantes amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo por espectrofotometria UV-VIS empregando-se métodos de calibração multivariada. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2005.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. Water Research. v. 32, p. 2721-2727, 1998.

SATAKE, M.; MIDO, Y. Chemistry of color. Discovery Publishing House. New Dehli, 1995.

SATO, G. S.; CHABARIBERY, D.; MAIA, M. L.; CARVALHO, F. C.; NETO, A. N.; MARQUES, S. A. Tendência de Mercado para Corantes na Indústria de Alimentos. Agricultura em São Paulo. V. 39, p. 1-50, 1992.

SCOTT, A. M.; HICKEY, W. J.; HARRIS, R. F. Degradation of atrazina by Fenton's reagen: condition optimisation and product quantification. *Environmental Science and Technology*. v. 29, p. 2083-2089, 1995.

SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 77, p. 842-850, 2002.

SHAMMAS, N. K.; WANG, L. K. Ozonation. In: *Physicochemical treatment processes*. Edited by: SHAMMAS, N. K.; HUNG, Y, T.; WANG, L. K. Ed. Humana Press Inc. 2005.

SHAUL, G.M.; HOLDSWORTH, T.J.; DEMPSEY, C.R.; DOSTAL, K.A. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere*. V. 22, p. 107-119, 1991.

SHU, H. Y.; HUANG, C, R. Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere*. v. 31, p. 3813-3825, 1995.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-fenton solar na degradação de efluentes na indústria de tintas. *Eclética química*. V. 29, p. 19-25, 2004.

SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STULP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho Bordeaux através de processo fotoquímico. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v 13, n 1, 73-77, 2008.

SNEHALATHA, M.; RAVIKUMAR, C.; JOE, I. H.; SEKAR, N.; JAYAKUMAR, V. S. Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. V. 72, p. 654-662, 2009.

SOCACIU, C. *Food Colorants: chemical and functional properties*. CRC Press. 2007.

SOUZA, K. V. Degradação de corantes e remediação de resíduos têxteis por processos fenton. *Dissertação de mestrado em Química*. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Química. 2004.

SOYLAK, M.; NARIN, I.; BEZERA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS. *Talanta*. V. 65, p. 895-899, 2005.

STATHAM, B. *The chemical maze shopping companion: your guide to food additives and cosmetic ingredients*. 4 ed., Ed. Possibility.com, 2008.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 40, p. 271–286, 2003.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research*. V. 35, p. 2129-2136, 2001.

TAKASHIMA, K.; TAKATA, N. H.; NAKAMURA, W. M. Separação e identificação de corantes sintéticos para fins alimentícios solúveis em água. *Semina*. V. 9, p. 171-174, 1988.

TANG, W. Z., HUANG, C. P. Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Chemosphere*. V. 33, p. 1621-1635, 1996.

TANG, W. Z.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalometanes by Fenton's reagent. *Water Research*. V. 31, p. 1117-1125, 1997.

TANG, W. Z. *PHYSICOCHEMICAL TREATMENT OF HAZARDOUS WASTES*. Editora Lewis Publishers, 2003.

TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes and Pigments*. V. 76, p. 358-364, 2008.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse* (3rd edn.) Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill, 1991.

TIBURTIUS, E. R. L. *Remediação de águas contaminadas por BTX's utilizando processos oxidativos avançados*. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal do Paraná, 2004.

TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*. V. 24, p. 2962-2966, 1985.

TRAPIDO, M.; KULIK, N.; GOI, A.; VERESSININA, Y.; MUNTER, R. Fenton treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater. *Water Science and Technology*. V. 60, p. 1795-1801, 2009.

Van der ZEE, F. P.. Anaerobic azo dye reduction. Doctoral Thesis. Wageningen University. 2002.

VARGAS, F. D.; LÓPEZ, O. P. Natural colorants for food and nutraceutical uses. Ed CRC Press, 2002.

VAZQUEZ, J. C. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tesis Doctoral, Departamento de Hidrogeología Y Química Analítica, Universidade de Almería, 2002.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente de indústria de laticínios. *Química Nova*. V. 30, p. 1799-1803, 2007.

VOGELPOHL, A. Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology*. v. 55, p. 207-211, 2007.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. V. 8, p. 125-131, 1975.

WANG, K.-H.; HSIEH, Y.-H.; KO, R.-C.; CHANG, C.-Y. Photocatalytic degradation of wastewater from manufactured fiber by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Environment International*. V. 25, p. 671-676, 1999.

WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. Physicochemical treatment process. In: *Handbook of environmental engineering*. Humana Press Inc. New Jersey. V. 3, 2005.

WHITE, G. C. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. Ed. Black & Veatch Corporation, 5ª edição, 2010.

YOSHIOKA, N.; ICHIHASHI, K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection. *Talanta*. V. 74, p. 1408-1413, 2008.

ZATAR, N. A. Simultaneous determination of seven synthetic water-soluble food colorants by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Food Technology*. V. 5, p. 220-224, 2007.

ZHANG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, D. Decolorisation and mineralisation of CI Reactive Black 8 by the Fenton and ultrasound/Fenton methods. *Coloration Technology*. V. 123, p. 101-105, 2007.

ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LIU, F.; ZHANG, D. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. V. 16, p. 325-330, 2009.

ANEXO I

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS VINCULADOS AO PROJETO DE DOUTORADO

BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; CAMARGO, R. C.; TAVARES, C. R. G.; ZANOELO, E. F.; IGARASHI-MAFRA, L. Kinetics of oxidation of ponceau 4r in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton processes. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. V. 105, p. 293-306, 2012.

BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; CAMARGO, R. C.; TAVARES, C. R. G.; IGARASHI-MAFRA, L. Degradation of an azo dye (Ponceau 4R) and treatment of wastewater from a food industry by ozonation. *Water Environmental Research*. Submetido.

BENINCÁ, C.; SILVA, T. L.; PEDROSO, K.; TAVARES, C. R. G.; IGARASHI-MAFRA, L. Ozonização do Azocorante Ponceau 4R em Solução Aquosa e de Efluente Industrial. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, setembro de 2012.

BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; TAVARES, C. R. G.; IGARASHI-MAFRA, L. Degradação de efluente sintético contendo o azocorante Ponceau 4R por processo Fenton e foto-Fenton. VI EPOA: Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, Rio de Janeiro, 2011.

BENINCÁ, C.; CAMARGO, R. C.; TAVARES, C. R. G.; IGARASHI-MAFRA, L. Degradação do Efluente Contendo o Azocorante Vermelho Ponceau 4R por Processo Foto-Fenton. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, setembro de 2010.

CAMARGO, R. C. Tratamento de efluentes da indústria de alimentos utilizando Processos Oxidativos Avançados. INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Graduando da Engenharia Química, período 2010-2011.

CAMARGO, R. C.; BENINCÁ, C.; IGARASHI-MAFRA, L.; TAVARES, C. R. G. Estudo sobre a degradação do azo corante Ponceau 4R utilizando Processo Foto-Fenton. IX COBEQIC: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Iniciação Científica, Maringá, julho de 2011.

CAMARGO, R. C. Tratamento de Efluentes da Indústria de Alimentos Utilizando Processos Oxidativos Avançados. 19º EVINCI: Evento de Iniciação Científica. Curitiba. Outubro de 2011. Aluno classificado em 1º LUGAR.

CAMARGO, R. C. Tratamento de Efluentes da Indústria de Alimentos Utilizando Processos Oxidativos Avançados. 18º EVINCI: Evento de Iniciação Científica. Curitiba. Outubro de 2010. Aluno classificado em 1º LUGAR.